EINSATZ OPTISCHER SPEKTROSKOPIE ZUR UNTERSUCHUNG DER KORROSION UND PASSIVITÄT DES EISENS

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Düsseldorf

vorgelegt von
Jochen Dünnwald
aus Düsseldorf

Düsseldorf
1987

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543909_0047

EINSATZ OPTISCHER SPEKTROSKOPIE ZUR UNTERSUCHUNG DER KORROSION UND PASSIVITÄT DES EISENS

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Düsseldorf

vorgelegt von

Jochen Dünnwald
aus Düsseldorf

Düsseldorf
1987

1. Gutachter: Universitätsprofessor Dr. A. Otto

2. Gutachter: Universitätsprofessor Dr. J.W. Schultze

Tag der mündlichen Prüfung: 17.7.1987

I N H A L T S V E R Z E I C H N I S

I EINLEITUNG 1

II LITERATURÜBERBLICK

A PASSIVITÄT DES EISENS 4

B ATMOSPHÄRISCHE KORROSION 11

C ANWENDUNGEN DER RAMANSPEKTROSKOPIE 14

D ANODISCHE OXIDATION DES EISENS IN STARK ALKALISCHER LÖSUNG 19

III ZIEL DIESER ARBEIT 24

IV EXPERIMENTELLES

A OPTISCHER AUFBAU
1. Ramanspektroskopie 26
2. Reflexionsspektroskopie 30

B REFERENZSPEKTREN 34

C ANODISCHE SCHICHTEN IM ELEKTROLYTEN
1. Präparation und elektrochemische Behandlung 40
2. Messungen in KOH-Lösung 42

3. Messungen in Boratpufferlösung des pH-Wertes 8.4 68

D RAMANSPEKTROSKOPISCHE MESSUNGEN AN $Fe(OH)_2$ UND SEINEN OXIDATIONS-PRODUKTEN 79

E PHASENUMWANDLUNGEN IN ISOLIERTEN ROST-SCHICHTEN
1. Präparation und elektrochemische Behandlung 87
2. Die Phase des Durchrostens 89
3. Umwandlungen der durchgerosteten Schichten 94
4. Luftoxidation des Eisens 102

V DISKUSSION

A MESSUNGEN IN KOH-LÖSUNG 105

B MESSUNGEN IN BORATPUFFERLÖSUNG DES pH-WERTES 8.4 111

C $Fe(OH)_2$ UND SEINE OXIDATIONSPRODUKTE 115

D ATMOSPHÄRISCHE KORROSION 116

VI ZUSAMMENFASSUNG UND ABSCHLIESSENDE ÜBERLEGUNGEN 121

LITERATURLISTE 127

I EINLEITUNG

Unsere heutige Umwelt ist die einer technologisch orientierten Gesellschaft, die geprägt ist vom Einsatz einer Vielfalt von Werkstoffen. Die überwiegende Mehrzahl dieser Werkstoffe unterliegt Phasengrenzreaktionen, die eine Änderung des Oberflächenzustandes und der physikalischen Eigenschaften der Werkstoffe verursachen. Einen derartigen Fremdphaseneinfluß bezeichnen wir als Korrosion (von lat.: corrodere - zernagen). Bei den Auswirkungen der Korrosion sind zwei Hauptaspekte zu bedenken, ein finanzieller und ein sicherheitstechnischer. Einerseits erwachsen unserer Volkswirtschaft durch Korrosion jährlich Verluste, die in der Größenordnung einiger Prozent des Bruttosozialproduktes angesiedelt sind; dies ergibt einen zweistelligen Milliarden-DM-Betrag. Andererseits kann Korrosion zu katastrophalem Werkstoffversagen führen, was im Falle sicherheitskritischer Bauteile Unfallgefahren mit sich bringt.
Die Korrosion hat viele Gesichter. Wir unterscheiden auf dem Gebiet der elektrolytischen Korrosion der Metalle die Korrosion unter Sauerstoffverbrauch und die unter Wasserstoffentwicklung ("Säurekorrosion"). Unter dem Einfluß heißer oxidierender Gase (Sauerstoff, Halogene, Schwefel) tritt die Hochtemperaturkorrosion der Metalle auf, bei der Zunderschichten beträchtlicher Dicke gebildet werden können. Aber nicht nur Metalle korrodieren; silikattechnische Werkstoffe bilden in stark alkalischen Lösungen durch Spaltung von Si-O-Bindungen lösliche Kieselsäureanionen. Hochpolymere Stoffe sind gegenüber organischen Lösungsmitteln instabil. Eindringen von Fremdmolekülen verursacht Quellung bis zur Auflösung, und Oxidation kann zu Versprödung führen.
Um Metalle vor Korrosion zu schützen, sind im Laufe der Zeit auf weitgehend empirische Weise verschiedene Methoden entwickelt worden. Als Beispiele sind Beschichtungen aus Polymeren (Farben, Lacke), edleren (Verzinnen von Stahlblech) und unedleren (Verzinken von Stahlblech) Metallen zu nennen. Der durch die Auflösung

von Zink gewährleistete kathodische Schutz für Stahl findet sich auch bei der Anbringung sogenannter Opferanoden, z.B. an Schiffsrümpfen. Kathodischer Schutz läßt sich ebenso durch Fremdstrom erreichen; hierbei muß die Opferanode nicht unedler sein als das zu schützende Metall. Diese Art des Korrosionsschutzes findet bei erdverlegten Kabeln und Rohrleitungen Anwendung. Unter den Oberbegriff des Schutzes durch Fremdstrom fällt auch der anodische Korrosionsschutz, der in der chemischen Industrie für Behälter und Rohrleitungen eingesetzt wird, die in Kontakt mit aggressiven Flüssigkeiten sind. Hierbei macht man sich die Passivierbarkeit vieler Metalle zunutze. Bei hoher anodischer Stromdichte wird eine schützende Schicht aus Oxidationsprodukten erzeugt, zu deren Aufrechterhaltung dann sehr kleine Stromdichten ausreichend sind.

Allerdings mangelt es bisher an einem tieferen Verständnis der Mechanismen, die dem Verhalten eines passivierten Metalles zugrundeliegen. Um ein solches Verständnis zu erlangen, erscheint es unbedingt notwendig, eine detaillierte Kenntnis der Zusammensetzung und des Aufbaus der schützenden Passivschicht zu haben. Dies ist problematisch wegen der außerordentlich geringen Schichtdicken in der Größenordnung einiger nm. Während der zurückliegenden drei Jahrzehnte erschien eine große Zahl von Veröffentlichungen, die sich speziell mit der Eisenpassivschicht auseinandersetzten, da Eisen und Stahl - trotz der Einführung neuer Werkstoffe - noch immer eine wichtige Rolle für die Konstruktionstechnik spielen.
Auf elektrochemischen und elektronen- und ionenoptischen Untersuchungen basiert ein Modell der Eisenpassivschicht /1 - 3/, das sich auf die Annahme einer Doppelschichtstruktur aus im wesentlichen "trockenen" Oxiden des Eisens stützt (Fe_3O_4, γ-Fe_2O_3). Im Gegensatz hierzu wurden Messungen mit Mößbauerspektroskopie /4 - 6/, Feinstrukturmessungen der Röntgenabsorption /7/ und ellipsometrische Untersuchungen /8 - 10/ veröffentlicht, die der Eisenpassivschicht einen Wassergehalt und eine amorphe ("gelartige")

Konsistenz zuschreiben. Aus diesem Widerspruch kann gefolgert werden, daß die oben angesprochene detaillierte Kenntnis der Eisenpassivschicht nicht endgültig gegeben ist; zumindest findet sich in der Literatur kein Konsens hierüber. Es erscheint somit sinnvoll, weitere Informationen zu suchen, die uns einen Schritt auf dem Wege zu dieser Kenntnis weiterführen.

Auch auf dem Gebiet der atmosphärischen Korrosion kennt man den Begriff der Passivschichtbildung. Allerdings handelt es sich bei den hier gemeinten Passivschichten nicht um, submikroskopisch dünne Schichten - wie bei der anodischen Passivierung des Eisens - sondern um dickere Rostschichten. Eisen zeigt unter den Bedingungen der atmosphärischen Korrosion, d.h. unter wechselnder Anfeuchtung und Trocknung der Werkstoffoberfläche, einen stark beschleunigten Materialabtrag. Dies wurde in einem Modell /11/ darauf zurückgeführt, daß vorhandener Rost als reduzierbares Reservoir dient und die anodische Auflösung des Eisens beschleunigt. Bei Trocknung wird durch Luftsauerstoff aufoxidiert und der nächste Naß-Trocken-Zyklus kann beginnen.

Sogenannte Passivschichten, die die atmosphärische Korrosion verlangsamen, werden auf witterungsbeständigen Stählen gebildet. Diese Stähle sind charakterisiert durch einen zulegierten Kupferanteil von unter 1%. Über den Einfluß, den dieser Kupferanteil auf die Rostbildung nimmt, besteht keine letztliche Klarheit. Einerseits wurde bevorzugt amorphes Material in Rostschichten auf kupferlegiertem Stahl gefunden /12, 13/, andererseits bildete sich nach Behandlung mit Kupfersulfatlösung nur kristalliner Rost /14/. Um die Wirkungsweise des Kupfers zu verstehen, ist es zunächst notwendig, die Einzelheiten im Ablauf der atmosphärischen Korrosion aufzuklären.

Da in jüngerer Zeit Hinweise darauf erschienen, daß das ursprüngliche Modell der atmosphärischen Korrosion /11/ möglicherweise in Einzelheiten korrigiert werden muß /15/, erscheint die weitere Beschäftigung mit diesem Gebiet auch deshalb erforderlich.

II. LITERATURÜBERBLICK

II.A PASSIVITÄT DES EISENS

Als passiv bezeichnet man üblicherweise Metall, für das unter gegebenen Bedingungen eine hohe Korrosionsgeschwindigkeit zu erwarten wäre, die Korrosion jedoch sehr langsam abläuft. Das geht auf die Beobachtung des Verhaltens des Eisens in Salpetersäurelösungen zurück. Das Metall unterliegt in verdünnten Lösungen dieser Säure der anodischen Auflösung bei gleichzeitiger kathodischer Wasserstoffentwicklung, und die Geschwindigkeit dieser Säurekorrosion steigt mit der Säurekonzentration. Dagegen sinkt die Korrosionsgeschwindigkeit in konzentrierter Salpetersäure auf sehr kleine Werte.

Seit des Ansatzes von Faraday /16/, den passiven Zustand des Eisens durch das Vorhandensein einer submikroskopisch dünnen Metalloxidschicht zu deuten, sind viele Versuche gemacht worden, Zusammensetzung und Struktur der Passivschicht aufzuklären. Hierüber ist jedoch bis heute kein Konsens erreicht.

Weite Verbreitung haben Modelle gefunden, die die Passivschicht als aus einem wasserfreien Eisenoxid bestehend beschreiben. Vetter /1/ nimmt einen Aufbau $Fe/Fe_3O_4/Fe_2O_3$/Elektrolyt an, da das Fladepotential

$$e_F = (+0.580 - 0.059 \cdot pH)\ V_{NHE}$$

nicht als das thermodynamische Gleichgewichtspotential einer $Fe/FeO_n/H_2O,H^+$-Elektrode betrachtet werden kann, wenn man für FeO_n eines der bekannten Eisenoxide annimmt. Die entsprechenden Gleichgewichtspotentiale für FeO, Fe_3O_4 und Fe_2O_3 liegen mehr als 0.6 V kathodischer als das Fladepotential. Vetter nimmt Magnetit für die das metallische Eisen berührende Phase an, da er das niedrigste der drei Gleichgewichtspotentiale aufweist. Die Differenz zum Fladepotential beträgt 0.66 V, hervorgerufen durch eine Reaktion $Fe + 4Fe_2O_3 \rightarrow 3Fe_3O_4$.

Das Fladepotential ist somit nach Vetter - in Übereinstimmung mit

Heusler, Weil und Bonhoeffer /2/ - als Stabilitätsgrenze einer Fe_2O_3-Schicht auf dem Magnetit zu betrachten. Als unterstützend für das Doppelschichtmodell wurden von Vetter und Gorn /17/ ellipsometrische Messungen an passiviertem Eisen in saurem Elektrolyten veröffentlicht. Basierend auf diesem Modell untersuchten Schultze und Stimming /18/ die Elektronenleitfähigkeit der Passivschichten des Eisens und fanden Elektronentransferreaktionen über Tunnelprozesse unter Beteiligung des Leitungsbandes des Oxides. Anhand von Kapazitätsmessungen fanden Stimming und Schultze /3/ Potentialbereiche halbleiter- und isolatorartigen Verhaltens der Passivschicht und wandten ihr Halbleitermodell der Passivschicht zur Erklärung von Transferreaktionen an passivem Eisen an /19/.

Breite Anwendung auf dem Gebiet der Untersuchung von Passivschichten fand die Elektronenbeugung, ihrer Natur nach eine ex-situ-Methode. Cohen wandte sie zunächst auf chemisch passiviertes Eisen (z.B. in Nitritlösung) an /20, 21/ und fand γ-Fe_2O_3; teilweise hiermit vermischt war FeOOH, dem er sekundären Charakter zuschrieb bedingt durch die Annahme der Oxidation gelöster Fe(II)-Ionen. Die anodische Oxidation von Eisen in Boratpufferlösung vom pH 8.4 wurde von Nagayama und Cohen /22/ untersucht. Sie fanden im aktiven Potentialbereich Fe_3O_4, im Bereich passiven Eisens eine innere Fe_3O_4- und eine äußere γ-Fe_2O_3-Schicht.

Bei Elektronenbeugungsversuchen an elektropoliertem Eisen /23/ und bei verschiedenen Temperaturen in Luft bzw. Sauerstoff oxidiertem Eisen /24 - 26/ fanden Mitglieder der Gruppe um Cohen ebenfalls Schichtstrukturen aus Fe_3O_4 und Fe_2O_3.

Foley, Kruger und Bechtoldt /27/ identifizierten γ-Fe_2O_3 als charakteristischen Bestandteil der Passivschichten auf Eisen nach anodischer Polarisierung in Elektrolytlösungen unterschiedlichster pH-Werte, während sie kein γ-Fe_2O_3 im Prä- und Transpassivbereich fanden, allerdings war hier Fe_3O_4 vorhanden. Zu entsprechenden Ergebnissen kamen auch Kuroda, Cahan, Nazri, Yeager und Mitchell /28/ für die anodische Passivschicht in pH 8.4 Borat-

UNIV. LEIDEN NVL

pufferlösung. Allerdings räumten sie eine Veränderung des Elektronenbeugungsbildes durch Einwirkung von Vakuum ein, was sie aus Vergleichsmessungen in 130 mbar "feuchtem" Stickstoff entnahmen. Mitrovic-Scepanovic, MacDougall aund Graham /29/ wandten Augerelektronenspektroskopie (AES) zur Untersuchung der Passivschicht auf Fe-26Cr an und fanden ein wasserfreies ein- oder zweilagiges Eisen-Chrom-Oxid, während Tjong, Hoffman und Yeager /30, 31/ elektronen- und ionenoptische Untersuchungen an verschiedenen Legierungen durchführten und auf einen mit dem Chromgehalt steigenden Wassergehalt schlossen mit Tendenz zu "polymerähnlichen" Strukturen in Fe-18Cr. Für die Passivschicht auf Reineisen räumten Tjong und Yeager jedoch /32, 33/ - wenn überhaupt - nur sehr wenig Wassergehalt in Form von OH-Gruppen unmittelbar an der Oberfläche ein. Tokunaga /34, 35/ fand wasserhaltige Schichten auf einer inneren Schicht aus wasserfreiem Oxid.

Ord und De Smet untersuchten ellipsometrisch Passivschichten auf Eisen bei pH 8.4 /36/ und schlossen nach Vergleich mit ihren Ergebnissen an anodisch abgeschiedenen Oxidschichten /37/ auf eine geschichtete Struktur aus Fe_3O_4 und Fe_2O_3. Nach Zyklieren des Potentials von Eisen in stark alkalischem Elektrolyten fanden Huang und Ord /38/ eine äußere FeOOH-Schicht auf Fe_3O_4. Auf Nickel untersuchten Ord und Mitarbeiter /39, 40/ die Umwandlungen zwischen $Ni(OH)_2$ und NiOOH.

Sato, Kudo und Noda /41/ und Sato, Kudo und Nishimura /42/ benutzten ebenfalls die Ellipsometrie zur Untersuchung der Eisenpassivschicht in neutralen Elektrolyten. Nach Messungen in Elektrolyten verschiedener pH-Werte /43/ unter Verwendung einer Abwandlung der von Cahan /44/ propagierten 3-Parameter-Ellipsometrie mit Intensitätsmessungen kamen Nishimura, Kudo und Sato zu dem Schluß, eine wasserfreie innere Schicht mit einer abgeschiedenen äußeren FeOOH-Schicht gefunden zu haben. Für pH-Werte über 5.5 definierten sie die Zusammensetzung der inneren Schicht als Fe_3O_4; für pH-Werte unter 5.5 fanden sie eine Schichtung aus Fe_3O_4 und γ-Fe_2O_3.

Mit 3-Parameter-Reflektometrie kamen Ohtsuka, Azumi und Sato /45/ zu dem Schluß, daß es sich bei Passivschichten auf Eisen um Fe_2O_3 handeln muß; Photostrommessungen führten Azumi, Ohtsuka und Sato /46/ zu der Feststellung, daß ein n-halbleitendes Fe(III)-Oxid mit einer Bandlücke von 2.6 eV vorliegen sollte.
Anhand modulierter Reflexionsspektroskopie wurde die Passivschicht auf Eisen ebenfalls von verschiedenen Arbeitsgruppen untersucht, wobei jedoch Inkonsistenzen bei der Interpretation aufzutreten scheinen. Höpfner und Plieth /47/ und Hara und Sugimoto /48/ schrieben Strukturen bei 3.2 eV der Oxidationsstufe III des Eisens zu, Strukturen um 4 eV der Stufe II. Froelicher, Hugot-LeGoff und Jovancicevic /49/ dagegen interpretierten die Stärke einer Struktur bei 3.2 eV als proportional zur Fe(II)-Konzentration in der Schicht. Sie bezeichneten jedoch selber eine quantitative chemische Interpretation ihrer Elektroreflexionsmessungen als fraglich.
Froelicher und Mitarbeiter /50, 51/ und Hugot-LeGoff und Pallotta /52/ veröffentlichten auch einige der wenigen Versuche, die Ramanspektroskopie auf die Untersuchung anodisch gebildeter Schichten auf Eisen anzuwenden. Sie fanden nach Langzeitpolarisierung in 1 M H_2SO_4 ca. 20 nm dicke Schichten, die sie als Gemisch aus Fe_3O_4 und α-Fe_2O_3 interpretierten. Etwa 20 nm dicke Fe_3O_4-Schichten fanden sie nach vielmaligem potentiodynamischem Zyklieren in 1 M KOH.
Die Gruppe der Veröffentlichungen, in denen die Passivschicht auf Eisen als wasserfreie Schicht eines "trockenen" Eisenoxides behandelt wird, repräsentiert zweifelsfrei die überwiegende Mehrzahl der Auffassungen. Man findet jedoch andere Veröffentlichungen, die auf einen Wassergehalt hinweisen.
Okamoto und Shibata /53/ untersuchten anodische Passivschichten auf SS 304 in 1 N tritiumhaltiger Lösung von H_2SO_4 durch Szintillationsmessungen und Desorption und schlossen auf gebundenes Wasser in ihren Schichten, das nach ihrer Auffassung eine wichtige Rolle für die Stabilität der Passivschicht spielt.

Die Gruppe um Bockris /54/ gelangte aufgrund ellipsometrischer Messungen zur Passivierung von Eisen in neutralen Lösungen zunächst zu der Auffassung, daß nach Bildung von $Fe(OH)_2$ eine Aufoxidation zu γ-Fe_2O_3 erfolgt. Zu diesem Zeitpunkt betrachteten sie somit γ-Fe_2O_3 als repräsentativ für die Passivschicht. Später jedoch veröffentlichten O'Grady und Bockris /55/ und O'Grady /4/ mößbauerspektroskopische Messungen, anhand derer sie keine der kristallinen stöchiometrischen Eisenverbindungen in der Passivschicht identifizieren konnten. Sie bezeichneten die Passivschicht als amorphen polymerähnlichen Film eines Oxihydroxides des Eisens, d.h. durch Wassermoleküle vernetzte Ketten von Fe-Atomen, die untereinander über O- und OH-Brücken gebunden sind. Allerdings fanden sie bei Aufgabe der in-situ-Bedingungen und Trocknung der Schicht Spektren von wasserfreiem γ-Fe_2O_3.
In Übereinstimmung mit diesem Modell sind augerelektronenspektroskopische (AES) Messungen von Revie, Baker und Bockris /56, 57/ zu verstehen, in deren Interpretation die Passivschicht als gelähnliches hydratisiertes Fe(III)-Oxid bezeichnet wird mit einem Wassermolekül je 2 Eisenionen der Schicht. Nach Wasserverlust durch Erwärmung im Vakuum wurde γ-Fe_2O_3 gefunden.
Ebenso wiesen Messungen mit Sekundärionenmassenspektroskopie (SIMS) von Murphy, Bockris, Pou, Cocke und Sparrow /58/ auf einen Wassergehalt in Passivschichten hin, und im Rahmen einer Diskussion der Schichtstruktur /59/ wurden die Messungen als in besserer Übereinstimmung mit dem Modell einer amorphen wasserhaltigen Polymerschicht bezeichnet als mit dem eines kristallinen Oxides.
Auch Messungen von Pritchard und Dobson /60/ an chemisch passiviertem Eisen wiesen auf eine weitgehend amorphe Schicht hin.
Eldridge, Kordesch und Hoffman /5/ veröffentlichten mößbauerspektroskopische Messungen an anodischen Passivschichten in Boratpufferlösung bei pH 8.4 und bezeichneten ihre Ergebnisse als konsistent mit der Annahme eines amorphen Gels eines Fe(III)-Hydroxides. Die Ergebnisse einer Mößbauerstudie mit Konversionselektronen von Kordesch, Eldridge, Scherson und Hoffman /6/ waren

ebenfalls "in guter Übereinstimmung mit O'Grady".
In einer als vorläufig zu verstehenden Veröffentlichung von Long, Kruger, Black und Kuriyama /61/ über Feinstrukturmessungen der Röntgenabsorption (EXAFS) an nitrit- und chromatpassiviertem Eisen wurde die Passivschicht zunächst als wasserfreies kubisches Oxid - wie Fe_3O_4 bzw. γ-Fe_2O_3 - bezeichnet. In einer um vier Monate aktuelleren Version ihres Artikels /7/ kamen sie zu dem Schluß, daß ihre Ergebnisse "die Schlußfolgerungen von O'Grady unterstützen" und auf eine polymerartige Passivschicht aus wasserhaltigem Oxid hinweisen.
Nach Anwendung der Ellipsometrie auf anodische Passivschichten auf Eisen in gesättigter $Ca(OH)_2$-Lösung /62/, Boratpufferlösung vom pH 8.4 /63/ und in NaOH- und Na_2SiO_3-Lösungen /64/ erhielten Szklarska-Smialowska und Mitarbeiter das Ergebnis, daß die Passivschichten in den genannten Lösungen mit Ausnahme der Boratpufferlösung aus FeOOH bestehen, während sie im Transpassivbereich einen geringeren Wassergehalt aufweisen. Letzteres soll auch für die Passivschicht in Boratpufferlösung zutreffen.
Unter den Veröffentlichungen, die der Passivschicht auf Eisen einen Wassergehalt zuschreiben, nimmt eine Trilogie von Chen und Cahan /8/ bzw. Cahan und Chen /9, 10/ eine Sonderstellung ein, da sie - basierend auf Messungen mit der von Cahan propagierten 3-Parameter-Ellipsometrie /44/ und Impedanzmessungen - den Begriff des sog. "chemiconductor"-Modells in die Diskussion einbringen. Die Passivschicht auf Eisen enthält nach diesem Modell kein Fe_3O_4, sondern besteht aus einer Einzelschicht aus FeOOH mit möglicherweise mehr oder weniger Wassergehalt, als der stöchiometrischen Formel entspräche.
In einem mittleren Potentialbereich verhält sich die FeOOH-Schicht im wesentlichen wie ein Isolator. Mit zunehmend negativem Potential diffundieren Protonen vom Elektrolyten her durch die Schicht bis zum metallischen Eisen und reagieren unter Verbrauch eines Metallelektrons mit FeOOH zu $Fe(OH)_2$:

$$FeOOH + H^+ + e^- \rightarrow Fe(OH)_2$$

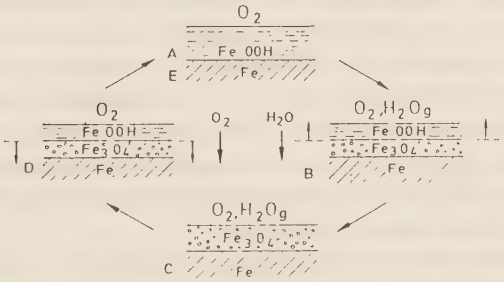
Je negativer das Potential wird, desto weiter reicht der Existenzbereich der Fe(II)-Ionen in die FeOOH-Schicht hinein, bis ihre Konzentration an der Grenzfläche Schicht/Elektrolyt so hoch wird, daß eine beschleunigte Auflösung eintritt. In diesem negativen Potentialbereich stellen die Fe(II)-Ionen eine Dotierung der Fe(III)-Schicht dar, aufgrund derer die Schicht Eigenschaften eines n-Halbleiters zu zeigen beginnt.
Erhöht man dagegen das Potential - ausgehend vom zuvor angesprochenen mittleren Potentialbereich - wird im äußeren Schichtbereich ein Protonenunterschuß erzeugt, einhergehend mit der Bildung vierwertiger Eisenionen:

$$FeOOH \rightarrow FeO_2 + H^+ + e^-$$

Mit steigendem Potential weitet sich der Existenzbereich der Fe(IV)-Ionen in die FeOOH-Schicht hinein aus und erzeugt innerhalb gewisser Grenzen Eigenschaften eines p-Halbleiters. Bei ausreichend hohem Potential resultiert eine Dotierung der gesamten Schichtdicke, und aufgrund der nun durchgehenden Leitfähigkeit setzt Sauerstoffentwicklung ein. Das hier beschriebene Modell eines sog. "chemi-conductors" nach Cahan und Chen erscheint zumindest annähernd in Konsistenz mit der von Stimming und Schultze /3, 19/ veröffentlichten Behandlung der halbleitenden Eigenschaften der Passivschicht auf Eisen.

II.B ATMOSPHÄRISCHE KORROSION

Unter dem Begriff der atmosphärischen Korrosion versteht man einen korrosiven Angriff, der durch Exposition eines Werkstoffes in einer feuchtigkeitshaltigen Atmosphäre bedingt ist, die eventuell zusätzliche Substanzen - wie Schwefeldioxid - enthält. Ebenso ist die atmosphärische Korrosion charakterisiert durch einen ständigen Wechsel zwischen Phasen der Anfeuchtung und solchen der Trocknung der Werkstoffoberfläche.
Schon Vernon /65/ untersuchte die atmosphärische Korrosion niedriglegierter Stähle anhand ihrer korrosionsbedingten Massenveränderung und fand auch bei annähernd gesättigter Feuchtigkeit in gereinigter Luft relativ kleine Korrosionsraten; durch einen Gehalt von 0.1% Schwefeldioxid wurde die Korrosion beträchtlich beschleunigt, Kohlendioxid dagegen wies einen entgegengesetzten Einfluß auf. Wie Mayne /66/ nachwies, enthalten atmosphärische Rostschichten Fe(II)-Sulfat, bedingt durch eine katalytische Oxidation von Schwefeldioxid auf Rostoberflächen; dies wurde auch von Kaneko und Inouye /67/ bestätigt. Von Evans /11/ stammt folgendes Modell der atmosphärischen Korrosion:



In seinem Modell fungiert das bereits vorhandene Oxihydroxid in einer Phase der Anfeuchtung als Reservoir, das kathodisch zu Fe_3O_4 reduziert werden kann. Dies dient als Balancereaktion zur anodischen Auflösung des metallischen Eisens zu Fe(II). Eine anschließende Phase der Austrocknung erleichtert die Eindiffusion von Luftsauerstoff, der den Magnetit nach Evans' Modell wieder zu FeOOH aufoxidiert.

In neuerer Zeit erfolgten einige Versuche, unter Einsatz der Infrarot-, Möβbauer- und Ramanspektroskopie die Zusammensetzung atmospärisch gebildeter Rostschichten zu ermitteln; zum Teil unter Einbeziehung der Frage nach der Wirkung von zulegiertem Kupfer, das einen bestimmenden Einfluß auf die Witterungsbeständigkeit von Stählen ausübt.

Misawa, Asami, Hashimoto und Shimodaira /12/ fanden γ- und α-FeOOH in atmosphärischen Rostschichten; daneben eine amorphe Substanz, die sie mit Hilfe der Infrarotspektroskopie als amorphes Eisen(III)-Oxihydroxid $FeO_x(OH)_{3-2x}$ identifizierten.

Der weitgehend gemeinsame Tenor mehrerer möβbauerspektroskopischer Studien /14, 68 - 71/ besteht in einer primären Bildung von γ-FeOOH, das eine teilweise Umwandlung in α-FeOOH erfährt. Leidheiser und Mitarbeiter /68, 69/ fanden ferner γ-Fe_2O_3, Meisel und Molnar auch Fe_3O_4 /70/.

Singh, Ericsson, Häggström und Gullman /71/ stellten einen Zusammenhang zwischen der Schwefeldioxidkonzentration und dem Grad der Umwandlung des γ-FeOOH in α-FeOOH fest. Bezüglich der Wirkung von Kupfer auf die Zusammensetzung der atmosphärischen Korrosionsschicht bestehen differierende Ansichten. Saragovi-Badler, Maier und Labenski /14/ finden unter dem Einfluß von Kupfer nur kristalline Oxihydroxide; ohne diesen Einfluß beinhaltete die Rostschicht auch eine amorphe Substanz.

Dagegen stellten Inouye und Mitarbeiter /72, 73/ eine destruktive Wirkung des Kupfers auf die Kristallisation von α- und γ-FeOOH fest, allerdings nicht auf das unter Halogenideinfluß sich bil-

dende β-FeOOH /74/; (zur Bildung von β-FeOOH siehe auch bei Keller /75/). Dies sollte für einen bevorzugten Aufbau amorpher Substanzen sprechen bei Gegenwart von Kupfer. Unterstützt wird diese Feststellung auch durch Messungen von Suzuki, Hisamatsu und Masuko /13/ an atmosphärischen Rostschichten auf Eisen.

Stratmann, Bohnenkamp und Engell /15/ gelangten nach neueren Messungen zu der Auffassung, daß sich zu Beginn der Reduktion des γ-FeOOH zu Fe_3O_4 eine zweiwertige Verbindung des Eisens bildet - nach ihrem Vorschlag $Fe(OH)_2$ - die einerseits durch Reaktion mit γ-FeOOH zu Fe_3O_4 führt, andererseits durch Sauerstoff zu γ-FeOOH aufoxidiert werden kann. Magnetit dagegen könnte zu γ-Fe_2O_3 aufoxidiert werden, was zur Ausbildung eines getrennten Oxidations-Reduktions-Zyklus (ORZ) unter Beteiligung von Fe_3O_4 und γ-Fe_2O_3 Anlaß gibt.

Auch die Ramanspektroskopie wurde bereits eingesetzt, um die Zusammensetzung atmosphärisch gebildeter Schichten auf witterungsbeständigem Stahl zu ermitteln. Allerdings weichen die von Keiser, Brown und Heidersbach /76/ veröffentlichten Ergebnisse vom Gesamtbild der anderen genannten Studien ab, da sie ihre Messungen mit einem hauptsächlichen Vorhandensein von δ-FeOOH interpretierten bei einem γ-FeOOH-Anteil von 10 - 20%.

II.C ANWENDUNGEN DER RAMANSPEKTROSKOPIE

Ramanspektroskopische Untersuchungen an massiven Oxiden des Eisens wurden schon relativ früh veröffentlicht; als Beispiele seien hier Behandlungen des Fe_3O_4 /77, 78/ und des α-Fe_2O_3 /79 - 81/ genannt. Oxidschichten des Tellurs wurden von Cape, Hale und Tennant /82/ sogar im Monolagenbereich vermessen.

Nach der Entdeckung des oberflächenverstärkten Ramaneffekts (SERS) durch Fleischmann, Hendra und McQuillan an Silber /83/ und durch Paul und vorige an Kupfer /84/ und der von Albrecht und Creighton /85/ bzw. Jeanmaire und Van Duyne /86/ vorgenommenen Deutung des Effektes wuchs das Interesse auch an der Anwendung der Ramanspektroskopie zur Untersuchung anodischer Korrosionsschichten auf Metallen in Elektrolytlösungen. Dies fand zunächst Niederschlag in Veröffentlichungen zur Bleikorrosion in diversen Medien; als Beispiele seien hier Reid, Cooney, Hendra und Fleischmann /87/ genannt, ebenso Thibeau, Brown, Goldfarb und Heidersbach /88 - 90/.

Aufgrund der Relevanz für die Bleiakkumulatorforschung hat sich das Interesse auf diesem Gebiet erhalten, was sich in weiteren Veröffentlichungen von Varma, Melendres und Yao /91/, Varma, Cook und Yao /92/ und Bullock, Trischan und Burrow /93/ äußerte.

Der Einsatz der Ramanspektroskopie zur Aufklärung der Korrosion anderer Metalle im Elektrolyten ist weitgehend punktuell geblieben, auch im Falle des Silbers (Kötz und Yeager /94/; Melendres, Xu und Tani /95/), obwohl dieses Metall als Substrat zur Untersuchung von Adsorbatschwingungen eine beträchtliche Rolle spielt, da es SERS ermöglicht /96/. Es ist und bleibt somit von eminenter Wichtigkeit für die Katalyseforschung.

Melendres und Xu /97/ untersuchten anodische Schichten auf Nickel in 0.05 M Lösung von NaOH und fanden NiOOH, waren jedoch nicht in der Lage, ein Spektrum des $Ni(OH)_2$ zu erhalten. Der anodisch gebildeten Schicht auf Kobalt schrieben sie eine Zusammensetzung

aus CoO und Co_3O_4 zu.
Carr, Baer und Melendres /98/ fanden auf Nickel in Boratpufferlösung des pH 8.4 ebenfalls NiOOH, desgleichen in Natriumsulfatlösung des pH 8.4. Sie waren jedoch nicht in der Lage, das Spektrum der in schwefelsaurer Lösung des pH 1.2 anodisch gebildeten Schicht auf Nickel einer ihnen bekannten Vergleichssubstanz zuzuordnen.
Ebenso auf Einzelfälle beschränkt geblieben sind die Anwendungen der Ramanspektroskopie auf die anodische Oxidation des Eisens - siehe die bereits erwähnten Ergebnisse von Froelicher und Mitarbeitern /50, 51/ und Hugot-LeGoff und Pallotta /52/, die als Bestätigung für das Modell der wasserfreien Passivschicht auf Eisen interpretiert wurden. Thanos /99/ konnte kein Ramanspektrum der Passivschicht auf Eisen gewinnen; er nutzte jedoch den Verstärkungseffekt einer elektrochemisch abgeschiedenen Silberschicht (s. hierzu /96/) und fand in ex-situ-Messungen eine einzelne breite Struktur mit einer Mittellage um 660 cm^{-1}. Über die vorliegende Substanz äußerte er sich zurückhaltend.
Lynch, Brown und Heidersbach /100/ setzten Eisenproben für jeweils 4 Tage unterschiedlichen Inhibitorlösungen aus und erhielten starke Signale einer von ihnen als polymerähnlich beschriebenen Substanz auf der Oberfläche des Eisens. Vergleichbare Versuche an Kupfer wurden von Kester, Furtak und Bevolo /101/ auf potentiodynamischer Basis durchgeführt; von Gardiner, Gorvin, Gutteridge, Jackson und Raper /102/ durch einfaches Lagern in inhibitorhaltiger Lösung.

Mit Abstand größeres Interesse gefunden hat die Ramanspektroskopie zur Identifizierung der durch Hochtemperaturkorrosion hervorgerufenen Oberflächenveränderungen auf Eisen und Stählen. Zu den ersten Anwendern gehörten - wie auch bei der Untersuchung der Bleikorrosion im Elektrolyten - Thibeau, Brown und Heidersbach /103/. Nach Glühen bei 523 K in Luft fanden sie auf Reineisen

Fe_3O_4 und α-Fe_2O_3. In einer folgenden Abhandlung veröffentlichten Fabis, Heidersbach, Brown und Rockett /104/ eine systematische Aufstellung der durch Hochtemperaturkorrosion zwischen 523 K und 1153 K gebildeten Schichtsubstanzen auf Eisen, Chrom und zwei definierten Fe-Cr-Legierungen. Oberhalb von 843 K fanden sie auf Eisen neben Fe_3O_4 und α-Fe_2O_3 ebenfalls FeO, was sie allerdings durch Röntgenbeugung belegten, da FeO und Fe_3O_4 nach ihrer Aussage identische Ramanspektren aufweisen. Die gleichen Autoren untersuchten weiterhin den Einfluß von H_2S- bzw. Cl_2-Exposition und fanden auf Eisen die Bildung von $Fe_{1-x}S$ bzw. $FeCl_2$ /105/.

Eine Arbeitsgruppe der Sandia Laboratorien in Livermore hat ebenfalls in beträchtlichem Umfang zur Anwendung der Ramanspektroskopie auf Probleme der Hochtemperaturkorrosion beigetragen /106 - 113/. Farrow, Mattern und Nagelberg /106/, Farrow und Nagelberg /107/ und Farrow, Benner, Nagelberg und Mattern /108/ fanden für Cr-Ni-Stähle bei Oxidation in niedrigen Temperaturbereichen ein Vorherrschen von Fe_2O_3 und Fe_3O_4, während oberhalb von 873 K hauptsächlich Cr_2O_3 gebildet wurde.

Benner und Nagelberg /109/ setzten die Ramanspektroskopie ein, um temperaturabhängige Phasenübergänge in Y_2O_3-stabilisierten ZrO_2-Keramiken zu verfolgen, die als Hochtemperaturschutz für Turbinenschaufeln verwendet werden.

Mit Hilfe von Materialabtrag durch 1 keV-Argonionen stellten Hamilton, Mills und Benner /110, 111/ unter parallelem Einsatz der Ramanspektroskopie Tiefenprofile der bei 673 - 723 K auf Reineisen und Cr-Ni-Stahl gebildeten Oxidschichten her. Während sie auf Reineisen eine äußere Fe_2O_3- und eine innere Fe_3O_4-Schicht fanden, wies das Oxid auf Cr-Ni-Stahl eine weitgehend tiefenunabhängige Zusammensetzung aus Fe_2O_3 und einer Spinellphase -$(Fe,Cr)_3O_4$- auf.

Die zeitabhängige Zusammensetzung des Oxides auf einem Stahl mit 18% Cr-Gehalt wurde von Hamilton und Anderson /112/ für verschiedene Temperaturen untersucht. Bei 873 K bildet sich ein

gemischtes Fe-Cr-Spinell, das seine Zusammensetzung im wesentlichen beibehält. Eine Temperatur von 973 K dagegen führt zunächst zur Bildung eines entsprechenden Spinells; nach einigen Minuten jedoch wächst Cr_2O_3, und die Ramanlinie des Spinells verschwindet. Der gleiche Effekt resultierte durch Vakuumglühen einer Spinellschicht bei 973 K unter Sauerstoffausschluß. Unter diesen Bedingungen wandelte sich die bei 873 K gewachsene Spinellschicht in Cr_2O_3 um.

Nach weiteren Ergebnissen der gleichen Autoren /113/ erfolgt das Wachstum der Oxidschicht bevorzugt durch Kationendiffusion. Sie führten die Oxidation des Stahles sequentiell mit den Sauerstoffisotopen ^{16}O und ^{18}O aus und stellten anhand der Ramanspektren nach weiterem Wachstum der Schicht keine Durchmischung der Sauerstoffionen durch Diffusion innerhalb der Oxidschicht fest.

Im Gegensatz zu Hamilton, Mills und Benner /110, 111/, die auf Reineisen bei 673 K eine Schichtung aus Fe_3O_4 und Fe_2O_3 fanden, erhielten Dupeyrat, Froelicher, Hugot-Le Goff, Jovancicevic und Masson lediglich Fe_2O_3 /114/; eine Beimengung von Fe_3O_4 wies nur ihr bei 473 K oxidiertes Eisen auf.

Tjong /115/ untersuchte hauptsächlich den Chromanteil in Hochtemperaturkorrosionsschichten für Fe-Cr-Legierungen verschiedener Chromgehalte. Bei 673 K zeigten sich weitgehend reine Eisenoxide unabhängig vom Chromgehalt. Bei höheren Temperaturen fand Tjong Cr_2O_3 und $(Fe,Cr)_3O_4$ auf den Legierungen mit einem Chromgehalt von mindestens 9%.

Fast identisch ist das Meßprogramm einer Veröffentlichung von Gardiner, Littleton, Thomas und Strafford /116/, die reine Eisenoxide bei allen Temperaturen auf Reineisen und Legierungen mit maximal 5% Chrom fanden. In den Oxidschichten auf Legierungen höheren Chromgehaltes fanden auch sie oberhalb einer Grenztemperatur Cr_2O_3 und $FeCr_2O_4$.

Ohtsuka, Kubo und Sato /117/ untersuchten mit Hilfe der Ramanspektroskopie das Oxidationsverhalten von Reineisen bei 423 K in

Luft in Abhängigkeit von der Luftfeuchtigkeit. In trockener Luft bildete sich eine Fe_3O_4-Schicht, deren Spektrum auch nach 24 Stunden allenfalls Spuren von α-Fe_2O_3 aufwies. Wurde jedoch Luftfeuchtigkeit zugesetzt, bildete sich nur anfänglich Fe_3O_4. Anschließend setzte ein stetes Wachstum der dem α-Fe_2O_3 zugehörigen Ramanlinien ein. Die Bildung einer äußeren α-Fe_2O_3-Schicht wird nach ihren Schlußfolgerungen somit durch Vorhandensein von Luftfeuchtigkeit beschleunigt.

II.D ANODISCHE OXIDATION DES EISENS IN STARK ALKALISCHER LÖSUNG

Da ein nicht unbeträchtlicher Teil der in der vorliegenden Arbeit durchgeführten spektroskopischen Messungen an Eisenelektroden in 1 M KOH-Lösung vorgenommen wurde, erscheint es sinnvoll, die den Problemkreis der anodischen Oxidation in stark alkalischer Lösung behandelnden Veröffentlichungen zu sichten. Zur Durchführung der anodischen Oxidation wurden von einem Teil der Autoren galvanostatische Techniken verwendet; andere Autoren benutzten potentiodynamische Methoden.

Förster wandte die erstere Technik an /118/, fand zwei Potentialhaltepunkte und schrieb sie der Bildung von $Fe(OH)_2$ und $Fe(OH)_3$ aus metallischem Eisen zu; neben der direkten Bildung des $Fe(OH)_3$ aus Fe(0) räumten Förster und Herold /119/ jedoch auch die Aufoxidation des $Fe(OH)_2$ zu $Fe(OH)_3$ ein.

Kabanov, Burstein und Frumkin /120/ schlossen sich weitgehend der letzteren Argumentation an, gingen aber davon aus, daß die gebildete dreiwertige Eisenverbindung weniger Wasser enthält als $Fe(OH)_3$. Sie nahmen die Stöchiometrie des FeOOH für das "passivierende Oxid" an. Salkind, Venuto und Falk /121/ nahmen für den ersten Haltepunkt ebenfalls $Fe(OH)_2$ an, für den zweiten jedoch fiel ihre Wahl auf Fe_3O_4, was sie durch Röntgenbeugung belegten. Allerdings räumten sie die Möglichkeit der Fe_3O_4-Bildung durch langsame Oxidation des $Fe(OH)_2$ ein, hervorgerufen durch gelösten Luftsauerstoff. Eine derartige Oxidation hatte schon Schikorr /122/ auf dem Umweg über den sog. grünen Rost beobachtet - ein II/III-gemischtwertiges Hydroxid des Eisens.

Silver und Lekas dagegen fanden - ebenfalls durch Anwendung der Röntgenbeugung - $Fe(OH)_2$ und δ-FeOOH /123/. Nach wiederholten ORZ beobachteten sie jedoch ebenfalls Fe_3O_4. Gleiches fanden sie nach mehrtägigem Halten des δ-FeOOH im Elektrolyten; die Umwandlung in Magnetit bezeichneten sie als Alterung. In LiOH-haltigem Elektrolyten trat Magnetit bereits nach der ersten Oxidation auf.

Armstrong und Baurhoo /124/ untersuchten Eisen in 10 M KOH-Lösung mit Hilfe potentiodynamischer Messungen. Sie fanden drei anodische Prozesse, angezeigt von drei Stromwellen. Dem ersten Prozeß schrieben sie die Oxidation adsorbierten Wasserstoffs zu, dem zweiten die Bildung von $Fe(OH)_2$ oder FeOOH. Im dritten Prozeß wurde ihrer Auffassung nach Fe_2O_3 gebildet, evtl. auch Fe_3O_4. Ähnliche Interpretationen manifestierten sich in Veröffentlichungen von Cnobloch, Gröppel, Nippe und v. Sturm /125/ und Geana, ElMiligy und Lorenz /126/, die die im Verlauf ihrer potentiodynamischen Messungen gefundenen drei anodischen Prozesse der Wasserstoffoxidation, der Bildung von $Fe(OH)_2$ und der von Fe_3O_4 zuschrieben. Letzteren Autoren fiel weiterhin ein mit der Zahl der ORZ wachsender Ladungsumsatz des dritten anodischen Prozesses und des offenbar zugeordneten kathodischen Prozesses auf. Sie interpretierten dies als Folge einer zunehmenden Aktivierung der Oberfläche durch Ausbildung von Rauhigkeit.

Die galvanostatisch in 5 M KOH gebildeten Oxidationsprodukte des Eisens wurden von Geronov, Tomov und Georgiev /127/ mittels der Mößbauerspektroskopie untersucht. Sie fanden die Bildung von $Fe(OH)_2$ und β-FeOOH. In LiOH-haltigem Elektrolyten erhielten sie durch Oxidations-Reduktions-Zyklen eine Umwandlung des β-FeOOH in Fe_3O_4; allerdings führten auch 20 ORZ in LiOH-freiem Elektrolyten nicht zu Fe_3O_4-Bildung, s. hierzu Silver und Lekas /123/. Die Elektrochemie des Eisens in 1 M Lösung des LiOH wählten Macdonald und Owen /128/ zum Gegenstand ihrer potentiodynamischen Untersuchungen. Sie schrieben die drei von ihnen gefundenen anodischen Prozesse der Bildung von $Fe(OH)_2$, Fe_3O_4 und schließlich γ-Fe_2O_3 oder $Fe(OH)_3$ zu. Auch sie fanden eine Steigerung des Ladungsumsatzes im dritten anodischen Prozeß und dem zugeordneten kathodischen Prozeß mit der Anzahl der ORZ - siehe Geana und Mitarbeiter /126/ - und schlossen aus der Tatsache, daß der Umsatz in den ersten beiden anodischen Prozessen nicht stieg, daß es sich um unabhängige Prozesse handelt und der Prozeß III keine Weiter-

oxidation der in den Prozessen I und II gebildeten Substanzen darstellt.

Andersson und Öjefors schlossen aus thermodynamischen Überlegungen, daß die im Verlauf ihrer potentiodynamischen Studien in 4.5 M KOH-Lösung /129/ gefundenen anodischen Prozesse die Bildung von $Fe(OH)_2$ und die Weiteroxidation desselben zu FeOOH darstellen. Oberhalb von 323 K fanden sie auch direkte FeOOH-Bildung aus metallischem Eisen. Aus rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen entnahm Öjefors /130/ Hinweise darauf, daß das $Fe(OH)_2$ durch einen Auflösungs/Abscheidungsmechanismus über die gelöste Phase - z.B. das Bihypoferrition $HFeO_2^-$ - gebildet wird. Die Aufoxidation zum FeOOH sah er als topotaktische Reaktion an.

Auch Burke und Murphy /131/ schlossen aus thermodynamischen Überlegungen auf die Bildung von $Fe(OH)_2$ und FeOOH durch ORZ von Eisen in 1 M NaOH-Lösung. Im Fall von Nickel im gleichen Elektrolyten schlossen Burke und Whelan auf die Bildung von $Ni(OH)_2$ und NiOOH /132/.

Die Bildung von $Fe(OH)_2$ und FeOOH fanden auch Guzman, Vilche und Arvia /133/ an Eisen in 1 M KOH-Lösung. Der primären Passivschicht schrieben sie die Zusammensetzung $Fe_2O_3 \cdot H_2O$ zu, schlossen aber einen Alterungsprozeß nicht aus, der einen Teil der Schicht in Fe_3O_4 umwandeln könnte. In einer späteren Veröffentlichung /134/ gelangten die selben Autoren zu einer anderen Interpretation des Begriffes "Alterung". Sie postulierten instabile und stabile Spezies des $Fe(OH)_2$ und FeOOH, die sich durch eine stärker gestörte Struktur und einen höheren Wassergehalt der instabilen Spezies unterscheiden. Im Verlauf der Alterung, die hier als Wasserverlust und bessere Kristallisation zu verstehen ist, bildet sich aus der instabilen die stabile Spezies.

Fantgof und Lishanskii /135/ fanden an Eisen in 7 M KOH-Lösung die Bildung von $Fe(OH)_2$ und δ-FeOOH. Röntgenbeugung ergab für durch Reduktion aus δ-FeOOH gebildetes $Fe(OH)_2$ eine stärker gestörte Struktur als für durch Oxidation metallischen Eisens er-

haltenes $Fe(OH)_2$. Damit einher ging eine schlechtere Reduzibilität des durch Reduktion gebildeten $Fe(OH)_2$. Bei Zusatz von LiOH zum Elektrolyten ergab sich eine bessere Reduzibilität des $Fe(OH)_2$ zu metallischem Eisen.

Die Mehrzahl der hier angesprochenen Veröffentlichungen geht von einer primären $Fe(OH)_2$-Bildung und einer anschließenden Weiteroxidation zu FeOOH aus, dessen zum Teil durch Röntgenbeugung bzw. Mößbauerspektroskopie bestimmte Struktur dem δ-FeOOH /123, 135/ oder dem β-FeOOH /127/ zugeschrieben wird. Schon Gould und Evans /136/ berichteten, daß bei der Reaktion von Stahl mit sauerstofffreiem siedendem Wasser zunächst $Fe(OH)_2$ gebildet wird, das sich anschließend zersetzt und Fe_3O_4 bildet. Die Stabilität des $Fe(OH)_2$ wird durch hohe Fe(II)-, bzw. OH^--Konzentration verbessert, wie Shipko und Douglas fanden /137/. Nach einer systematischen Untersuchung der Reaktion von Eisen mit Wasser stellte Linnenbom /138/ fest, daß bei Raumtemperatur in Abwesenheit von Sauerstoff ausschließlich $Fe(OH)_2$ gebildet wird. Unter Sauerstoffeinwirkung bzw. bei Temperaturen oberhalb von 333 K trat Fe_3O_4 auf.

Die Annahme einer Aufoxidation des $Fe(OH)_2$ zu β-FeOOH erscheint verwunderlich, da β-FeOOH bisher nur bei Oxidationsvorgängen in Gegenwart von Chlorid- bzw. Fluorid-Ionen beobachtet wurde, die auch gleichzeitig Anionen des Oxihydroxidgitters substitutionell ersetzen; siehe hierzu die übersichtsartigen kristallochemischen Abhandlungen von Bernal, Dasgupta und Mackay /139/, Mackay /140/ und Misawa, Hashimoto und Shimodaira /141/; ferner Untersuchungen an Rost von Keller /75/ und Singh und Mitarbeitern /71/.

Dagegen ist δ-FeOOH schon oft als Produkt einer schnellen Oxidation von $Fe(OH)_2$ beobachtet worden. Als erste Beschreibung der Darstellung gilt ein Artikel von Glemser und Gwinner /142/, die $Fe(OH)_2$ mit H_2O_2 oxidierten und das Produkt als "δ-Fe_2O_3" bezeichneten. Allerdings berichtete Schikorr /122/ schon vorher über das gleiche Produkt, das auch er anhand seines Ferromagne-

tismus als bisher unbekannte Substanz identifizierte, ihr aber schon die Stöchiometrie eines FeOOH zuordnete. Francombe und Rooksby /143/ schließlich bezogen sich auf das "δ-Fe_2O_3" von Glemser und Gwinner /142/ und zeigten mit Hilfe von Röntgenbeugung, daß es sich um ein Oxihydroxid (δ-FeOOH) handelt.
Misawa, Hashimoto und Shimodaira /141/ faßten die genannten kristallochemischen Abhandlungen zusammen. Nach dem von ihnen veröffentlichten Reaktionsschema kann δ-FeOOH durch schnelle Oxidation von $Fe(OH)_2$ gebildet werden, ebenso durch schnelle Oxidation grüner Rosttypen, die durch Sauerstoffeinbau in $Fe(OH)_2$ zustande kommen. Bei weiterer langsamer Sauerstoffoxidation des grünen Rostes kann auch Fe_3O_4 resultieren. Geht $Fe(OH)_2$ als $Fe(OH)_3^-$ in die gelöste Phase über, besteht bei Sauerstoffpräsenz die Möglichkeit zur α-FeOOH-Bildung. Das δ-FeOOH selber kann durch Erwärmung auf 343 K in 1 N NaOH-Lösung auf dem Umweg über die gelöste Phase in α-FeOOH umgewandelt werden (Mackay /140/, Feitknecht /144/); in 10 N NaOH erfolgt diese Reaktion topochemisch (Feitknecht /144/). Durch Erhitzung des δ-FeOOH auf 423 K bei niedrigem Partialdruck von Wasser erfolgt eine Umwandlung in α-Fe_2O_3 (Mackay /140/, Feitknecht, Häni und Dvorak /145/).

III ZIEL DIESER ARBEIT

Die in der Einleitung dieser Arbeit gemachte Feststellung, daß es bisher keinen endgültigen Konsens über Zusammensetzung und Aufbau der Eisenpassivschicht gibt, impliziert die Notwendigkeit der Einführung neuer Untersuchungsmethoden. Gleiches gilt für das Gebiet der atmosphärischen Korrosion, da es auch dort noch unbeantwortete Fragen gibt.

Als weitgehend neue Untersuchungsmethoden bieten sich optische Spektroskopien an; speziell die Ramanspektroskopie erscheint vielversprechend. Insbesondere zwei Eigenschaften zeichnen die Ramanspektroskopie aus. Erstens erlaubt sie in-situ-Messungen auch in Elektrolytlösungen, was sie gegenüber elektronen- und ionenoptischen Untersuchungen hervorhebt. Die Anwendung der Infrarot-Spektroskopie - in ihrer Natur eine schwingungsspektroskopische Methode wie die Ramanspektroskopie - wird durch Absorption in Elektrolytlösungen und Fenstermaterialien behindert, obwohl hier Ansätze zur Bewältigung dieser Probleme durch die Konstruktion von Dünnschichtzellen gemacht wurden /146/.

Der zweite Vorteil der Ramanspektroskopie ist ihre Eignung als sehr sichere Fingerabdruckmethode. Sie erlaubt eine Unterscheidung der vielfältigen Oxidationsprodukte des Eisens in einem Umfang, der die Differenzierungsmöglichkeiten anderer teil-in-situ-Methoden - wie z.B. EXAFS und Mößbauerspektroskopie - weit übertrifft. Auch Ellipsometrie und Reflektometrie weisen keine der Ramanspektroskopie vergleichbare Selektivität auf.

Die Kombination dieser Eigenschaften - in-situ-Anwendbarkeit und hohe Selektivität - könnte die Ramanspektroskopie zu einer idealen Untersuchungsmethode auf dem Gebiet der Korrosion und Passivität des Eisens machen, wenn es kein Intensitätsproblem gäbe. Leider ermöglichen die elektronischen Eigenschaften des Eisens nicht den bei Edelmetallen bekannten Effekt der Verstärkung des Wirkungsquerschnittes für Ramanstreuung (SERS, siehe

/96/). Das bedingt geringe Intensitäten und eine Nachweisgrenze für Schichtdicken, die in der Größenordnung einiger nm liegen. Diese Nachweisempfindlichkeit wird von der Ellipsometrie bei weitem übertroffen - wenn auch bei geringerer Selektivität. Hierin ist der Grund für den bisher nur vereinzelten Einsatz der Ramanspektroskopie zur Untersuchung der atmosphärischen Korrosion /76/ und der Passivität des Eisens /50 - 52/ zu suchen.
Trotz dieses unbestreitbaren Intensitätsproblems weist die Ramanspektroskopie aufgrund der genannten Vorzüge ein beträchtliches Potential auf, das - richtig eingesetzt - beachtliche Ergebnisse auf dem Gebiet der Korrosion und Passivität des Eisens zu liefern imstande ist. Eben dies soll im Rahmen der vorgelegten Arbeit gezeigt werden. Die Ramanspektroskopie - und ergänzend die Reflexionsspektroskopie -soll genutzt werden, um Informationen zu sammeln, die ein besseres Verständnis der Vorgänge bei der anodischen Oxidation und Passivierung des Eisens erlauben. Weiterhin sollen ramanspektroskopische Untersuchungen eingesetzt werden, um Einzelheiten der atmosphärischen Korrosion des Eisens zu ergründen, die ein abgerundeteres Bild dieses Gebietes möglich machen.

IV EXPERIMENTELLES

IV.A OPTISCHER AUFBAU

1. Ramanspektroskopie

Zur Durchführung der ramanspektroskopischen Messungen wurde der in Abb. 1 dargestellte optische Aufbau benutzt. Das Primärlicht lieferte ein Dauerstrichlaser der Firma Coherent Radiation; benutzt wurde die Argonionenlinie der Wellenlänge 514.5 nm. Um

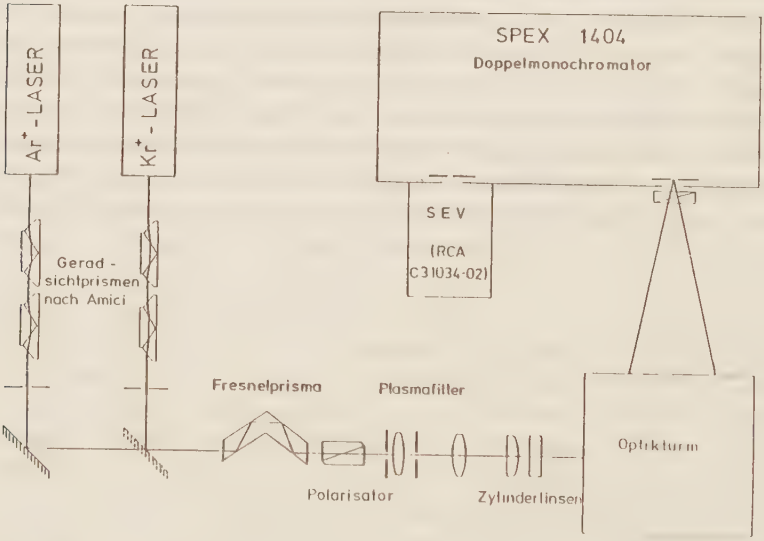


Abb. 1: Optischer Aufbau zur Ramanspektroskopie.

die unerwünschten weiteren Linien des Laserplasmas zu separieren, wurden zwei Geradsichtprismen nach Amici verwendet, ergänzt durch eine hier als Plasmafilter bezeichnete Kombination zweier Bikonvexlinsen mit einem Spalt in der Zwischenbildebene. Ein Fresnelprisma ermöglichte die Drehung der Polarisationsebene des Laserlichtes.

Die Fokussierung des Laserstrahles auf die Probenoberfläche erfolgte mittels zweier orthogonal zueinander ausgerichteter Zylinderlinsen, was der unabhängigen Formgebung des vom Laser belichteten Ausschnittes der Probenoberfläche in ihren beiden Dimensionen diente. Durch geeignete Wahl der Linsenabstände erhielt dieser Ausschnitt die Abmessungen 1 mm x 0.05 mm. Einerseits minimierte dies die Leistungsdichte des Laserlichtes auf der Probe auf annähernd 2 W/mm^2 bei der typischerweise verwendeten Leistung von ca. 100 mW, was die Gefahr einer thermisch induzierten Umwandlung der untersuchten Oxidationsprodukte verringerte; andererseits wurde aufgrund der Form des belichteten Ausschnittes der Probenoberfläche bei der Abbildung auf den Eintrittsspalt des benutzten Spektrometers eine angemessene Ausleuchtung dieses Spaltes erreicht, was unter Verwendung eines rotationssymmetrischen Laserfokus nicht erreichbar wäre.

Die für die Ramanspektroskopie verwendete Probenanordnung ist beispielhaft in Abb. 2 skizziert. Der fokussierte Laserstrahl trat nach Ablenkung durch einen Umlenkspiegel durch den Boden der elektrochemischen Zelle - der hier als planparalleles optisches Fenster ausgebildet ist - durchlief den Elektrolyten und traf von unten her auf die horizontal angeordnete Probenoberfläche. Der Einfallswinkel wurde zu etwa 45° gewählt; er hatte keinen signifikanten Einfluß auf die gewonnenen Ramanspektren, was auch für die Polarisation des Laserlichtes gilt. Jedoch wurde die Verwendung senkrechten Einfalls für in-situ-Messungen vermieden; der Grund hierfür war folgender:

In Richtung der Probennormalen erfolgte die Streulichtkollektion

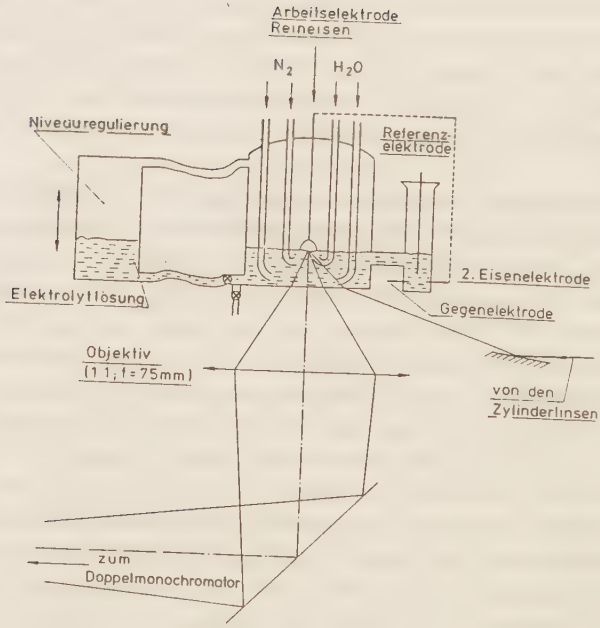


Abb. 2:
Streugeometrie für ramanspektroskopische Messungen; elektrochemische Zelle mit Höhenregulierung des Elektrolytspiegels.

mittels eines Objektives der Firma Astro mit einer Brennweite von 75 mm und einem Öffnungsverhältnis von 1 : 1. Bei senkrechter Inzidenz fiel der Verlauf des einfallenden und des reflektierten Laserstrahles durch den Elektrolyten mit der optischen Achse des Kollektionsobjektives zusammen. Aufgrund der starken Vorwärts- bzw. Rückwärtsstreuung entlang des Strahlweges im Elektrolyten gewann das aus der Lösung stammende Streulicht einen zunehmend störenden Einfluß auf die erhaltenen Ramanspektren, da es sich

dem von der Probe stammenden Streulicht überlagerte und einen maskierenden Einfluß ausübte. Zur Verringerung dieser störenden Auswirkungen des Elektrolytstreulichtes wurde der Einfallswinkel des Laserstrahles so gewählt, daß es zu keiner Überschneidung der Kegel erhöhter Vorwärts- bzw. Rückwärtsstreuung aus der Lösung mit dem vom Objektiv gesammelten Lichtkegel kam.

Das vom Objektiv gesammelte Streulicht schließlich wurde nach einer 90^{o}-Umlenkung horizontal auf den Eintrittsspalt eines SPEX 1404 Doppelmonochromators abgebildet (s. Abb. 1, 2). Nach der hierin erfolgten Dispersion mittels streulichtarmer holographischer Gitter wurde das Spektrum in Einkanaltechnik aufgezeichnet. Die Detektion erfolgte durch einen hinter dem Austrittsspalt der zweiten Monochromatorstufe angebrachten Sekundärelektronenvervielfacher (mit GaAs Photokathode) des Typs RCA C31034-02, dessen thermisches Dunkelsignal durch Peltiereffektkühlung reduziert war. Das Signal des Sekundärelektronenvervielfachers wurde in einer Photonenzählkette aufbereitet - d.h. verstärkt, diskriminiert und gezählt - und mit einem Schreiber festgehalten. Die Darstellung der in der vorliegenden Arbeit enthaltenen Ramanspektren erfolgt als Anzahl der vom Sekundärelektronenvervielfacher gezählten Photonen pro Sekunde (Phps) auf der Ordinate gegen die Wellenzahlverschiebung relativ zur Linie der elastischen Streustrahlung auf der Abszisse mit der hier gebräuchlichen Einheit "reziproke Zentimeter".

Gegebenenfalls wurde das elastisch gestreute Licht vor Erreichen des Sekundärelektronenvervielfachers abgeschwächt, indem ein Kantenfilter vor den Austrittsspalt der zweiten Monochromatorstufe gebracht wurde.

2. Reflexionsspektroskopie

Die reflexionsspektroskopischen Messungen wurden an einem Aufbau durchgeführt, der den Multiplexvorteil der optischen Vielkanaldetektion bot. Dieser Aufbau ist in Abb. 3 gezeigt. Als Lichtquelle diente eine XBO 75 Xenonlampe, deren Licht mit Hilfe eines elliptischen Spiegels - in dessen ersterem Brennpunkt sich die Lampe befand - auf einen Spalt im anderen Brennpunkt fokussiert wurde.

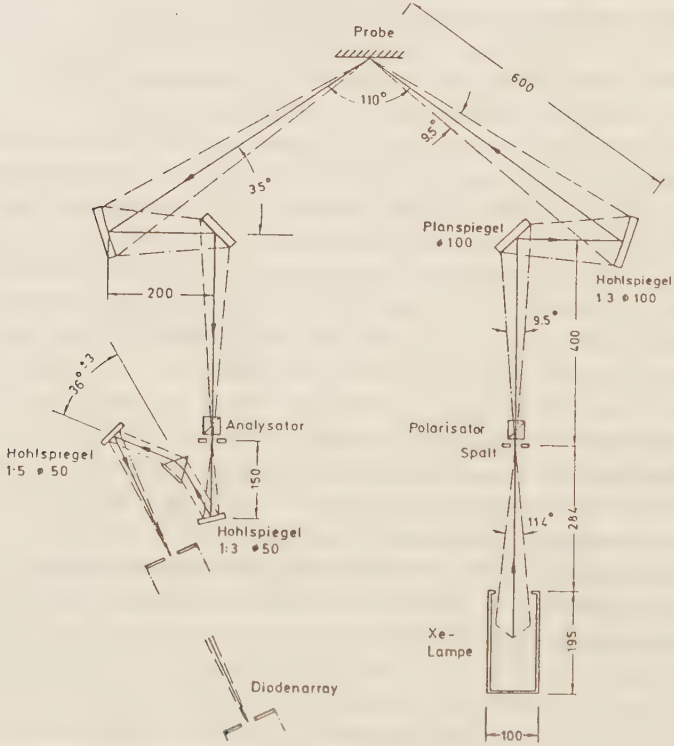


Abb. 3:
Optischer Aufbau zur Reflexionsspektroskopie; Längenangaben in mm.

Es wurde prinzipiell auf die Benutzung von Linsen verzichtet, da keine achromatischen Linsenoptiken zur Abdeckung des gesamten Wellenlängenbereiches zu erhalten sind, der durch die Empfindlichkeit des verwendeten Detektors gegeben ist (ca. 200 nm bis 1100 nm). Alle notwendigen abbildenden Funktionen wurden von Spiegeln übernommen.

Das von dem oben erwähnten Spalt ausgehende Licht wurde im Rahmen einer 1 : 1-Abbildung durch einen elliptischen Spiegel mit dem mittleren Öffnungsverhältnis 1 : 3 auf die verwendete Probe fokussiert und nach der Reflexion an der Probe in einem symmetrischen Strahlengang auf den Eintrittsspalt des Spektrometers abgebildet. Es wurden elliptische Spiegel benutzt, da bei Verwendung sphärischer Spiegel ein deutlicher Astigmatismus mit Ausprägung zweier getrennter Fokusse auftrat.

Wie bei den ramanspektroskopischen Messungen wurde eine Probengeometrie verwendet, die durch Einstrahlung von unten auf eine horizontal ausgerichtete Oberfläche charakterisiert ist (Abb. 4).

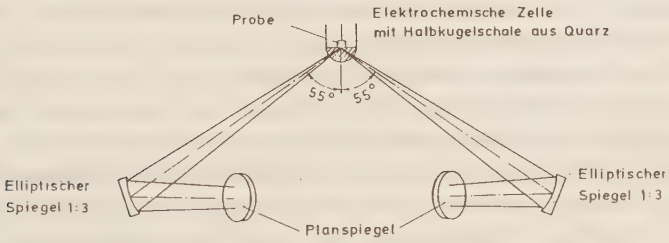


Abb. 4:
Probengeometrie für reflexionsspektroskopische Messungen; elektrochemische Zelle mit Halbkugelboden aus Quarzglas.

Allerdings wurde hier eine Halbkugelschale als Unterteil der elektrochemischen Zelle benutzt, die zudem aus Quarzglas bestand. Die Halbkugelform verhinderte unerwünschte Brechungseffekte; das Material war notwendig aufgrund der Absorption normalen Glases im nahen ultravioletten Spektralbereich. Die elektrochemische Zelle war oberhalb der Verbindungslinie der beiden elliptischen Spiegel so positioniert, daß sich ein Einfalls- und Reflexionswinkel von 55^{o} zur Oberflächennormalen der Probe ergab.

Der Eintrittsspalt des Spektrometers befand sich in der Brennebene eines sphärischen Spiegels, der aus dem vom Eintrittsspalt ausgehenden divergenten Strahlbündel ein Parallelstrahlbündel formte, das nun bei Durchlaufen eines Prismas aus Quarz oder CaF_2 dispergiert wurde. Ein weiterer sphärischer Spiegel fokussierte schließlich das Licht auf eine lineare Anordnung von 1024 Photodioden, dem Detektorelement einer optischen Vielkanalkamera der Firma PAR.

Die Kombination dieser Kamera mit dem angeschlossenen spezifischen Steuergerät erlaubte die Aufnahme von kompletten Spektren mit bis zu 1024 Datenpunkten in Zeitabständen zu minimal 0.02 Sekunden. Die praktisch erreichbare Zeitauflösung unterschied sich jedoch erheblich von der theoretischen. Begründet ist dies durch den begrenzten dynamischen Bereich der Steuerelektronik und die spektrale Emissionscharakteristik der verwendeten Xenonlampe, die durch hohe Intensität im infraroten und sehr viel geringere Intensität im ultravioletten Spektralbereich gekennzeichnet ist. Abb. 5 zeigt ein mit dem beschriebenen Aufbau erhaltbares typisches Spektrum, aufgenommen mit einer Integrationszeit von 0.02 Sekunden. Das Maximum der erhaltenen Intensität ist dem dynamischen Bereich der Steuerelektronik angepaßt, und die vollkommen unzureichende Zählrate im ultravioletten Spektralbereich ist evident. Zur Umgehung dieses Problems wurden stufenweise erhöhte Integrationszeiten benutzt und die Spektren stückweise zusammengesetzt, was in der gleichen Abbildung für Integrationszeiten von

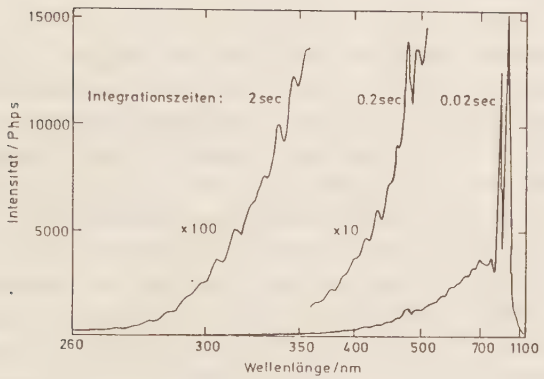


Abb. 5:
Typisches Originalspektrum reflexionsspektroskopischer Messungen; Integrationszeit 20 ms. Zusätzlich dargestellt: Teilspektren mit Integrationszeiten von 0.2 s (10x) und 2 s (100x).

0.2 und 2 Sekunden gezeigt ist. Die nichtlineare Wellenlängeneinteilung der Abszisse ist in der Verwendung eines Prismas als dispergierendem Element begründet und reflektiert den nichtlinearen Verlauf des Brechungsindexes des Prismenmaterials mit der Wellenlänge.
Es wurde ein externer Rechner eingesetzt, der über ein selbstgeschriebenes Programm das Kamerasteuergerät kontrollierte und die erhaltenen Spektren aufbereitete und verarbeitete. Hierzu gehörte die erwähnte stückweise Spektrenkonstruktion aus Daten mehrerer Integrationszeiten, die Subtraktion des Dunkelsignales, Differenzbildung und Division. Letzteres war notwendig, da Intensitätswechsel durch Änderungen des Probenzustandes in den ohnehin strukturierten Originalspektren praktisch nicht erkennbar waren. Dies machte eine Verarbeitung der Daten und eine Division der Spektren unerläßlich.

IV.B REFERENZSPEKTREN

In der vorliegenden Arbeit erfolgte der Einsatz der Ramanspektroskopie aufgrund ihrer Eignung als einer Art Fingerabdruckmethode. Die unter verschiedenen Bedingungen gebildeten Oxidationsprodukte des Eisens sollten identifiziert werden, indem die von ihnen gewonnenen Ramanspektren mit den Spektren der reinen Oxide, Hydroxide und Oxihydroxide des Eisens verglichen wurden. Um Informationen über die für diesen Vergleich erforderlichen Referenzspektren zu erlangen, sind zwei Wege beschritten worden.

Einerseits wurden die Spektren einer Reihe der zu erwartenden Oxidationsprodukte mit Hilfe rein dargestellter Substanzen aufgenommen, andererseits wurden Informationen über Ramanspektren der Literatur entnommen /76 - 81, 99, 103 - 105, 112, 115, 147 - 150/.

Für die Aufnahme eigener Referenzspektren standen sechs Substanzen zur Verfügung: α-, γ- und δ-FeOOH, $Fe(OH)_3$, γ-Fe_2O_3 und Fe_3O_4. Sie wurden redundant aus zwei Quellen bezogen: a) G. Nauer, Institut für Physikalische Chemie der Universität Wien und b) M. Stratmann, Max-Planck-Institut für Eisenforschung, Düsseldorf. In den gewonnenen Referenzspektren der genannten Substanzen zeigten sich im wesentlichen keine von der Bezugsquelle abhängigen Differenzen. Die Abbildungen 6 bis 11 zeigen beispielhaft herausgegriffene Ramanspektren der o.g. sechs Substanzen. Die Abbildung 12 liefert einen Überblick über die derart gefundenen Linienlagen.

In der Literatur finden sich Angaben über die Ramanspektren von vier der oben genannten Oxidationsprodukte und einiger weiterer Verbindungen. Diese Literaturangaben sollen hier kurz zusammengefaßt werden in Form der dort angegebenen Wellenzahlverschiebungen in cm^{-1}:

α-FeOOH:										
/103/:		298	397	414	474	550				
diese Arbeit:	248	303	397		485	554	680	1002	1120	1255
γ-FeOOH:										
/103/:	252	380								
diese Arbeit:	255	380	528	654	1054	1307				
δ-FeOOH:										
/76/:	296	400	678							
diese Arbeit:		400	664	1302						
FeOOH, amorph:										
/76/:		700								
$Fe(OH)_3$:										
diese Arbeit:	395	696	1335							
$Fe(OH)_2$:										
/99/	460	550								
FeO:										
/103/:	616	663								
/115/:	612	666								
/147/:	320	530	(Neutronenstreuung)							
Fe_3O_4:										
/148/:				468	(Neutronenstreuung, 1-Magnon)					
/77/:	300	320	420		560	680				
/78/:	298	320	420	472	550	676				
/103/:					616	663				
/115/:			425		612	667				
diese Arbeit:	298	319	418		550	676	1322			
γ-Fe_2O_3:										
diese Arbeit:	222	290	402	495	603	675	1302			
α-Fe_2O_3:										
/79/:	226	245	293	298	413	500	612			
/80/:	225	247	293	299	412	498	613	1320	(2-Magnon)	
/81/:		keine Angaben			420		612	1320	(2-Magnon)	
/103/:	227	245	293	298	414	501	612			

/115/:	227			298	414	501	612	665
Cr_2O_3:								
/79/:	303	351	397	530	551	609		
/104/:	303	348	439		569	612		
/115/:		353			560	618		
/149/:		352		531	557	619		
$Fe(NO_3)_3 \times 9H_2O$:								
/150/:	241	512	730	1046	1050	1058		

Einige Angaben über die Ramanspektren weiterer Oxidationsprodukte finden sich in /104/ ($FeCr_2O_4$), /105/ ($FeCr_2S_4$, Cr_2S_3, FeS, $FeCl_2$, $CrCl_2$) und /112/ ($FeCr_2O_4$, $NiCr_2O_4$, $MnCr_2O_4$).

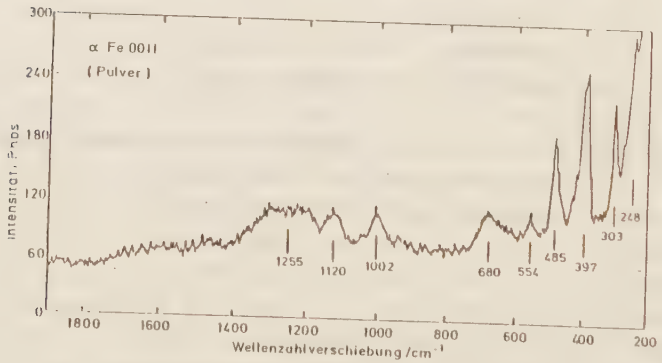


Abb. 6: Referenzspektrum: α-FeOOH.

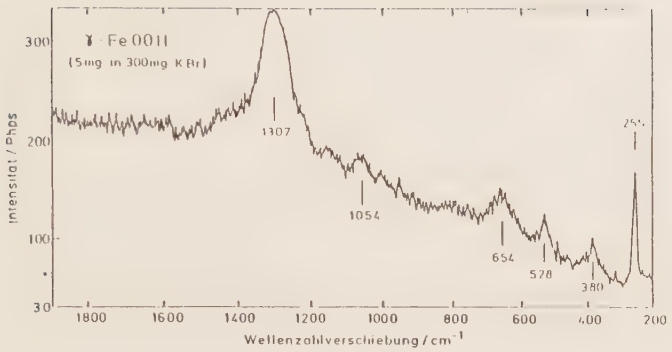


Abb. 7: Referenzspektrum: γ-FeOOH.

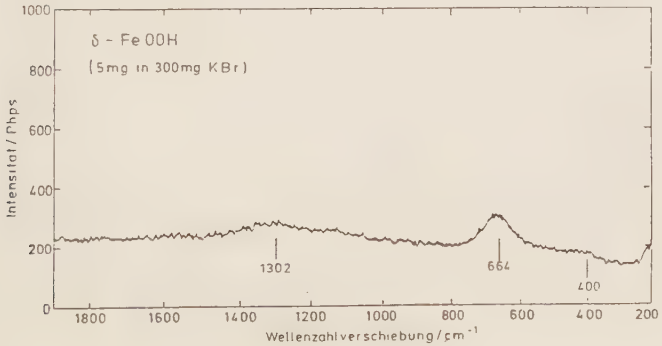


Abb. 8: Referenzspektrum: δ-FeOOH.

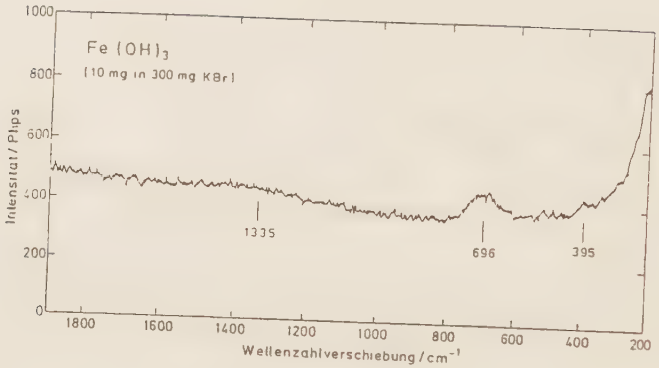


Abb. 9. Referenzspektrum: $Fe(OH)_3$.

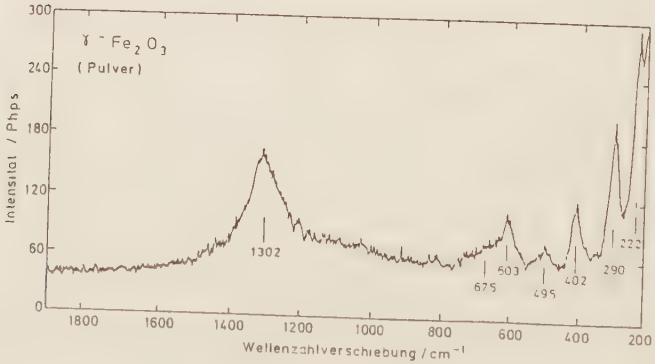


Abb. 10: Referenzspektrum: γ-Fe_2O_3.

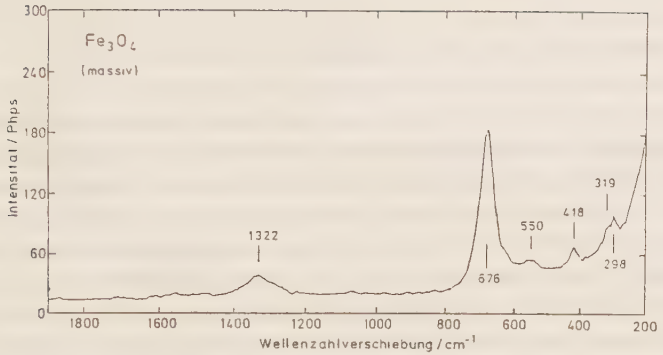


Abb. 11: Referenzspektrum: Fe_3O_4.

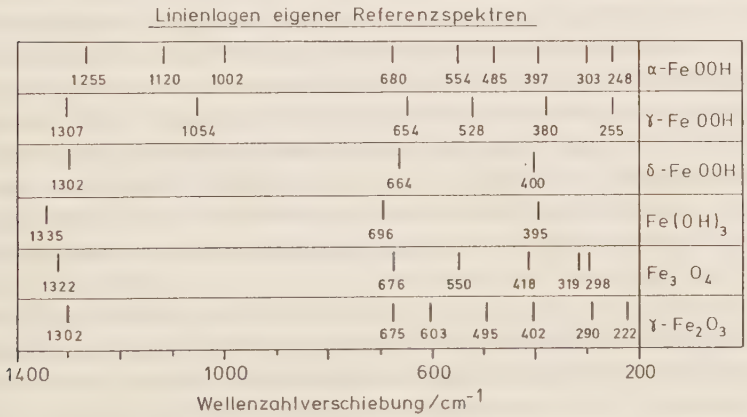


Abb. 12:
Zusammenfassung der anhand eigener Referenzspektren vorgefundenen Linienlagen; siehe Abb. 6 - 11.

IV.C ANODISCHE SCHICHTEN AUF REINEISEN IM ELEKTROLYTEN

1. Präparation und elektrochemische Behandlung.

Die hier vorgestellten Messungen wurden an polykristallinem Eisen der Reinheit 99.99% durchgeführt. Annähernd zylinderförmige Stükke des Durchmessers 10 mm wurden an einer der Stirnflächen zunächst mit Sandpapier grob geglättet und anschließend mit Läppfolien der Körnungen 15, 9, 3 und 1 µm naß poliert, bis sie eine spiegelnde Oberfläche ohne sichtbare Kratzer aufwiesen.
Die verwendeten Elektrolytlösungen wurden angesetzt durch Lösung analysereiner Chemikalien in bidestilliertem Wasser. Zuvor wurde der im Wasser gelöste Luftsauerstoff durch Sieden ausgetrieben. Frisch angesetzte Lösungen wurden sodann in eine aus Tempaxglas oder Quarzglas bestehende elektrochemische Zelle verbracht (s. Abb. 2) und Restsauerstoff durch halbstündiges Spülen mit gasförmigem Stickstoff der Reinheit 99.999% entfernt. Anschließend wurde eine Eisenprobe (an der Rückseite gehalten mittels einer Stange aus Edelstahl) mit der polierten Stirnfläche vom Gasraum der Zelle her in die Elektrolytlösung eingetaucht und so weit herausgezogen, daß sich eine meniskusartige Wölbung der Flüssigkeitsoberfläche ausbildete und die Seitenflächen der Probe nicht benetzt wurden. Nun folgte eine Reduktion eventuell vorhandener Luftoxidschichten durch Polarisierung der Probe im Potentialbereich der Wasserstoffentwicklung.
Die hierfür und für potentiodynamische Behandlungen der Probe verwendeten Geräte waren ein Potentiostat LB75L, ein Funktionsgenerator VSG72 und ein Spannungsintegrator EVI 80 der Firma Wenking/Bank.
Im Anschluß an die Reduktion im Wasserstoffbereich erfolgte die Aufnahme von Spektren der schichtfreien Probe bei Potentialen leichter Wasserstoffentwicklung ohne Gasblasenbildung. Bildung von Blasen mußte unbedingt vermieden werden, da sie die Streu-

lichtfokussierung unmöglich machte. Die in diesem Potentialbereich erhaltenen Spektren repräsentierten den elektrolyteigenen Beitrag zur Ramanintensität. Nach einer Oxidation der Eisenprobe durch potentiodynamische Behandlungen oder Durchführung von Potentialschritten wurden dann erneut Ramanspektren aufgenommen, anhand derer durch Vergleich mit den Spektren der schichtfreien Probe Schlüsse auf Intensitäten und Linienlagen im Spektrum der gebildeten Oxidationsschicht möglich waren.
Waren die Oxidationsschichten so dünn, daß die Änderung im Ramanspektrum im Prozentbereich lag, war anhand der in-situ-Spektren keine klare Zuordnung der Linienlagen möglich. In diesen Fällen wurden die in-situ-Bedingungen zum Teil aufgegeben, um trotz der geringen Intensitäten eine derartige Zuordnung vornehmen zu können. Hierzu wurde die Elektrolytlösung aus der elektrochemischen Zelle abgelassen, um ihren maskierenden Einfluß auf die erhaltenen Ramanspektren zu beseitigen. Die Geometrie der Zellenkonstruktion gewährleistete es jedoch, daß drei Elektroden mit verbleibender Elektrolytlösung in Berührung blieben: eine weitere Eisenelektrode, die mit dem als Arbeitselektrode dienenden Eisenzylinder über ein externes Kabel elektrisch verbunden war, ein Platindraht als Gegenelektrode und die gesättigte Kalomelelektrode, gegen die das Potential der Arbeitselektrode gemessen wurde (sämtliche Potentialangaben in der vorliegenden Arbeit beziehen sich auf die gesättigte Kalomelelektrode, sind also in V_{SCE} ausgedrückt).
Die Arbeitselektrode selber verlor den Kontakt mit der Elektrolytlösung, wurde mit bidestilliertem Wasser abgespült und im Stickstoffstrom von überschüssigem Wasser befreit. Im allgemeinen jedoch wurde die beschriebene Vorgehensweise nicht praktiziert, um die in-situ-Bedingungen der Messungen - auch teilweise - nicht aufzugeben. Ansonsten wird in der vorliegenden Arbeit im Einzelfall darauf hingewiesen.

2. Messungen in KOH-Lösung

Durch Zyklieren des Elektrodenpotentials in 1 M KOH-Lösung wurde versucht, auf der polierten Stirnfläche eines Reineisenzylinders mit ca. 10 mm Durchmesser anodische Schichten zu erzeugen, die ein detektierbares Ramansignal ergaben. Abb. 13 zeigt einige Strom-Spannungs-Diagramme, die durch Zyklieren mit 1 mV/s zwischen Umkehrpotentialen von -1.3 V_{SCE} und +0.5 V_{SCE} erhalten wurden. Zu unterscheiden sind drei anodische und zwei kathodische Stromwellen, die mit den römischen Zahlen I bis V gekennzeichnet sind. Der am negativen Umkehrpotential erkennbare weitere Anstieg der kathodischen Stromdichte ist auf das Einsetzen der hier erfolgenden Wasserstoffentwicklung zurückzuführen. Das anodische Umkehrpotential wurde so gewählt, daß noch keine Sauerstoffentwicklung auftrat.

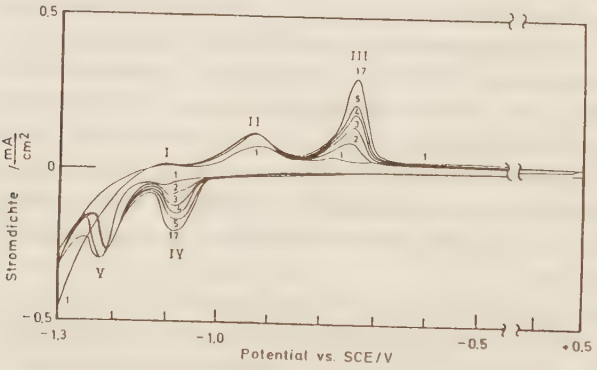


Abb. 13:
Strom-Spannungs-Diagramme einer Eisenelektrode in 1 M KOH-Lösung; Potentialänderungsrate 1 mV/s. Arabische Zahlen: Nr. des ORZ; römische Zahlen: Oxidations- (Reduktions-) Prozesse.

Die Ladungsumsätze in den fünf Stromwellen zeigen eine unterschiedliche Abhängigkeit vom laufenden Index des Strom-Spannungs-Diagrammes. Die Indizierung ist in Abb. 13 mit arabischen Zahlen vorgenommen worden. Stromwelle I erscheint nur im ersten Diagramm; in den weiteren Zyklen tritt sie nicht mehr auf. Die hier umgesetzte Ladung betrug in der Regel 1 mAs/cm^2 oder weniger. Eine mögliche Erklärung ist die Oxidation einer adsorbierten Schicht aus Wasserstoff, da die Proben vor Beginn des ersten Zyklus unter Entwicklung von Wasserstoff reduziert wurden. Nicht auszuschließen ist die Bildung einer Monolage ein- oder zweiwertigen Eisenhydroxides auf der noch schichtfreien Elektrode. Das Fehlen der Stromwelle I in den weiteren Zyklen kann in diesem Fall als Hinweis darauf verstanden werden, daß die Eisenelektrode zu Beginn aller weiteren Zyklen nicht als schichtfrei anzusehen ist.

Der Ladungsumsatz in den Stromwellen II und V erreicht spätestens im zweiten Zyklus eine Sättigung und ist dann weitgehend unabhängig vom Index des Zyklus. Im Gegensatz hierzu verhalten sich die Ladungsumsätze in den Stromwellen III und IV. Sie unterliegen zunächst einem ständigen Wachstum mit der Anzahl der Zyklen. Eine ebensolche Korrelation mit der Anzahl der Zyklen findet sich bei Betrachtung der Ramanspektren, die bei Potentialen anodischer als Stromwelle III aufgenommen werden können. Abb. 14 zeigt Spektren, die im Verlauf von Zyklen mit einer Potentialänderungsrate von 1 mV/s bei 0 V_{SCE} aufgenommen wurden; b nach der anodischen Oxidation im zweiten Zyklus, c im vierten und d im sechsten. Kurve a wurde im Potentialbereich leichter Wasserstoffentwicklung vor Beginn der ersten anodischen Oxidation aufgenommen und repräsentiert das Spektrum der Elektrolytlösung bei schichtfreier Eisenelektrode. Die breite Ramanlinie um 1640 Wellenzahlen wird durch die Biegeschwingung des Wassermoleküls hervorgerufen; der Rücken bis etwa 1000 Wellenzahlen ist bedingt durch vielfältige Schwingungsmoden, zusammengefaßt unter dem

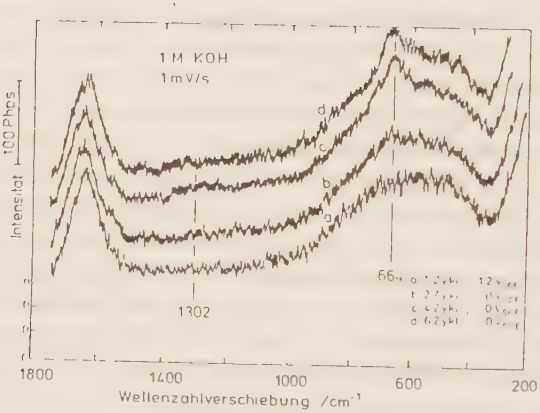


Abb. 14:
Ramanspektren des δ-FeOOH; Zyklen mit 1 mV/s. a: Vor der ersten Oxidation; b, c, d: nach der 2., 4., 6. Oxidation.

Begriff Libration (siehe /151 - 153/).
Mit der Anzahl der Zyklen wächst - parallel mit dem zunehmenden Ladungsumsatz in Stromwelle III - eine breite Struktur bei 664 cm^{-1}, wie in den Spektren b, c und d erkennbar ist. Anhand der Linienlage kann festgestellt werden, daß es sich bei der gebildeten Substanz um δ-FeOOH handelt, dessen zweite Linie bei 1302 cm^{-1} ebenfalls schwach zu sehen ist. Die Bestimmung der Hauptlinienlage zu 664 cm^{-1} ist erst ab dem vierten Zyklus möglich, da die Substanzmenge im zweiten Zyklus offensichtlich noch zu gering ist, um eine sich deutlich vom Untergrund des Elektrolytspektrums abhebende Ramanlinie hervorzurufen. Aus dem gleichen Grund wird das Spektrum nach der ersten anodischen Oxidation hier nicht gezeigt.

Wurde für das kathodische Umkehrpotential ein positiverer Wert als -1.3V_{SCE} gewählt, beschleunigte sich die Zunahme des Ladungsumsatzes in den Stromwellen III und IV. Ein Beispiel für das Verhalten einer Eisenprobe bei Verwendung eines Umkehrpotentials von - 1.2 V_{SCE} ist in den Abb. 15 - 18 gezeigt. In Abb. 15 sind der erste und zweite Zyklus dargestellt, in Abb. 16 der 9., 13., 25. und 40. Zyklus. Der Ladungsumsatz erreicht im 9. Zyklus eine

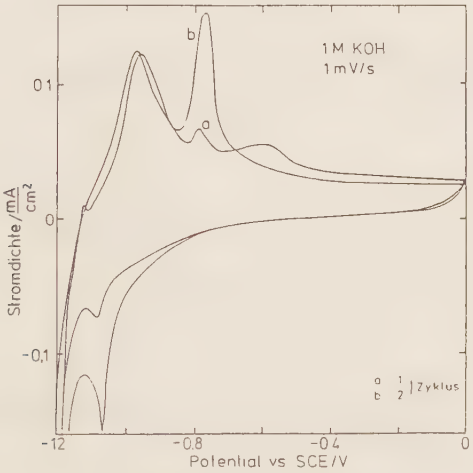


Abb. 15:
Strom-Spannungs-Diagramme; kathodisches Umkehrpotential -1.2 V_{SCE} (positiver als in Abb. 13). 1. und 2. Zyklus.

Sättigung von ca. 60 mAs/cm^2 in der Stromwelle III und macht anschließend eine rückläufige Entwicklung durch. Das Erreichen einer Sättigung ist allgemein zu beobachten, jedoch tritt sie nach einer von Probe zu Probe unterschiedlichen Zyklenanzahl auf; bei Verwendung des negativeren Umkehrpotentials -1.3 V_{SCE} erfolgt

diese Sättigung in der Regel bei Erreichen geringerer Ladungsumsätze. Die anschließend einsetzende Abnahme des Ladungsumsatzes in den Stromwellen III und IV setzt sich fort, bis diese Wellen im Strom-Spannungs-Diagramm fast verschwunden sind (s. Abb. 17 und 18 für die Zyklen 56, 74 und 105).

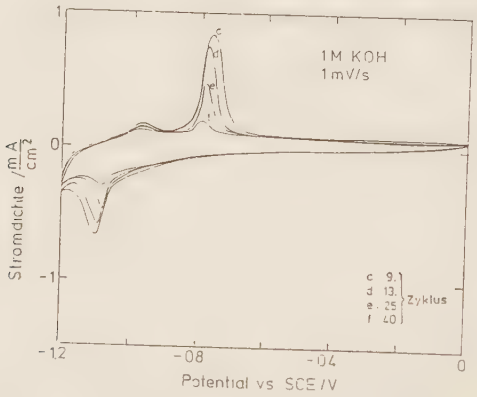


Abb. 16:
Wie Abb. 15; 9., 13., 25. und 40. Zyklus (Ladungsumsatz nimmt nach Erreichen eines Maximums wieder ab).

Bis zum Erreichen der Sättigung des Ladungsumsatzes in den Stromwellen III und IV läßt sich die während der anodischen Oxidation gebildete Schicht reduzieren, was anhand der Ramanspektren erkannt werden kann, die im Anschluß an die Reduktion in Stromwelle IV aufgenommen werden. In Abb. 19 sind zwei Spektren dargestellt, die während eines Zyklus nahe der Ladungssättigung in den Wellen III und IV erhalten wurden; Spektrum e gibt den Zustand der Probe nach der anodischen Oxidation im 12. Zyklus wider und zeigt das Vorhandensein von δ-FeOOH an. Spektrum f wurde nach der Reduktion in Welle IV aufgenommen und läßt keine Ramanlinien eines Oxida-

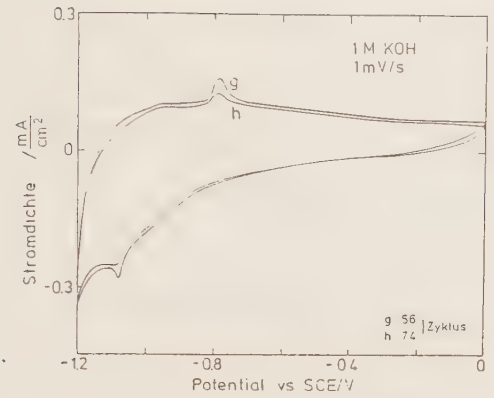


Abb. 17:
Wie Abb. 15/16; 56. und 74. Zyklus (Ausprägung der Stromwellen zeigt weiter rückläufige Tendenz).

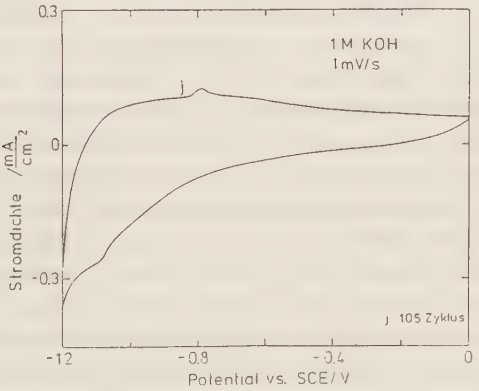


Abb. 18:
Wie Abb. 15 - 17; 105. Zyklus (weitgehend stabiles Erscheinungsbild unabhängig vom Index des Zyklus).

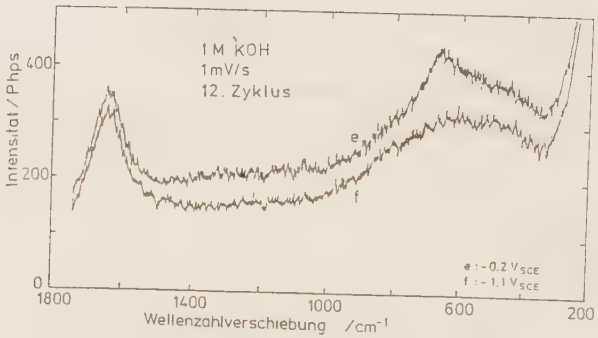


Abb. 19:

Ramanspektren; e: nach Oxidation III im 12. Zyklus, δ-FeOOH. f: nach Reduktion IV im 12. Zyklus, δ-FeOOH ist reduzibel.

tionsproduktes erkennen; es repräsentiert das Ramanspektrum der Elektrolytlösung.

Betrachtet man dagegen den Zustand der Probe im Anschluß an die nun folgende Verringerung des Ladungsumsatzes (s. Abb. 16 - 18), so stellt sich die Situation gänzlich anders dar. Die in Abb. 20 gezeigten Spektren wurden bei den gleichen Potentialen erhalten wie die Spektren in Abb. 19, jetzt allerdings im 47. Zyklus; Spektrum g zeigt den Zustand nach der anodischen Oxidation und Spektrum h den nach der Reduktion in Welle IV. Auffällig in beiden Spektren sind eine intensive Linie bei 676 cm^{-1} und eine kleinere Struktur bei 550 cm^{-1}. Bei einem Vergleich mit den Referenzspektren erkennt man, daß es sich um Magnetit (Fe_3O_4) handelt. Das bei anodischerem Potential erhaltene Spektrum (g) zeigt weiterhin einen leicht angestiegenen Streulichtuntergrund mit einer Betonung im Wellenzahlbereich zwischen 1200 cm^{-1} und 1500 cm^{-1}; dieser Untergrund verursacht auch eine leichte Verschlechterung der Erkennbarkeit der schwachen Struktur des Magnetits bei 550 cm^{-1}. Es ist offensichtlich, daß während der späten

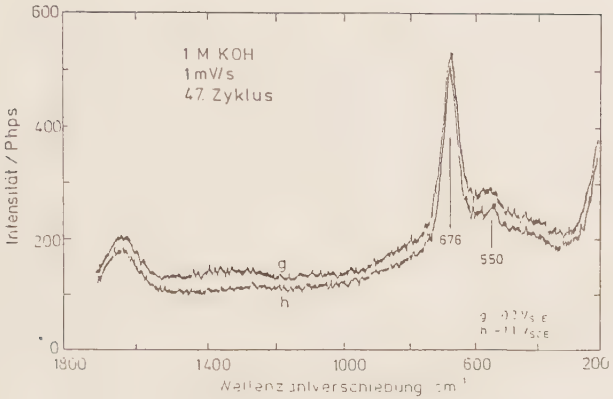


Abb. 20:
Ramanspektren; gleiche Potentiale wie in Abb. 19, aber 47. Zyklus. g (wie e) nach Oxidation III; h (wie f) nach Reduktion IV; Fe_3O_4 (wird in IV/V nicht reduziert).

Zyklen - nach der weitgehenden Abnahme des Ladungsumsatzes - die überwiegend vorhandene Substanz vom Magnetit gestellt wird, der eine vom Potential unabhängige Schicht auf der Eisenoberfläche bildet. Im Verlauf der anodischen Oxidation wird mittels der hier immer noch - wenn auch geringeren - umgesetzten Ladung eine weitere Substanz gebildet, die eine erhöhte Streulichtintensität zwischen 1200 cm^{-1} und 1500 cm^{-1} hervorruft und das Magnetitspektrum leicht maskiert. Sollte eine eventuell stärkere Linie dieser zusätzlich gebildeten Substanz im Bereich von 650 cm^{-1} bis 700 cm^{-1} liegen - wie das für δ-FeOOH oder $Fe(OH)_3$ bzw. amorphes FeOOH zu erwarten ist - so wäre diese Linie aufgrund der intensiven Magnetitlinie bei 676 cm^{-1} nicht erkennbar.
In der Absicht, die Potentialbereiche der Bildung und Reduktion des δ-FeOOH zu ermitteln - das während der frühen Zyklen gebildet

wird - wurde parallel zu der potentiodynamischen Behandlung der Eisenproben die Ramanintensität bei 674 cm^{-1} verfolgt. Intensitätsänderungen bei dieser Wellenzahl können benutzt werden, um auf Zu- und Abnahme der Substanzmenge des δ-FeOOH einerseits und des Fe_3O_4 andererseits schließen zu können ,da die jeweils intensivste Ramanlinie beider Verbindungen in unmittelbarer Nähe dieser Wellenzahl liegt. Die Abb. 21 - 23 zeigen die Intensitätsänderungen bei 674 cm^{-1} (obere Kurve, rechte Ordinatenbeschriftung) gemeinsam mit den gleichzeitig aufgenommenen Stromdichten durch die Eisenprobe (untere Kurve, linke Ordinatenbeschriftung) als Funktion des Probenpotentials relativ zu einer gesättigten Kalomelelektrode. Die Zeit läuft von rechts nach links; d.h. die Darstellung beginnt bei 0 V_{SCE} in einem Zyklus des Index n am rechten Abbildungsrand. Der Potentialvorschub erfolgt mit 1 mV/s bis zum Erreichen des kathodischen Umkehrpotentials -1.2 V_{SCE}; hier beginnt die anodische Oxidation im Zyklus n + 1, bis am linken Abbildungsrand das anodische Umkehrpotential 0 V_{SCE} erreicht wird.

Für n = 3 ist die beschriebene Darstellung in Abb. 21 gezeigt. Während des Anstieges der kathodischen Stromdichte bis zum Erreichen der Stromwelle IV im 3. Zyklus bei ca. -1.08 V_{SCE} erfolgt ab ca. -0.9 V_{SCE} eine Abnahme der Ramanintensität bei 674 cm^{-1} um etwa 50 gezählte Photonen pro Sekunde. Nach der bei -1.2 V_{SCE} erfolgten Umkehr des Potentialvorschubs beginnt die anodische Oxidation im 4. Zyklus. Eine signifikante Zunahme der Ramanintensität ist bei -0.8 V_{SCE} festzustellen, gleichzeitig mit Durchlaufen der Oxidationswelle III; diese Zunahme beträgt etwa 65 Phps bei einer umgesetzten Ladung von ca. 15 mAs/cm^2 in Welle III. Die nun insgesamt höhere Ramanintensität bei 674 cm^{-1} zeigt das Vorhandensein einer größeren Menge δ-FeOOH nach der 4. anodischen Oxidation relativ zu der in der 3. anodischen Oxidation gebildeten Substanzmenge, was den mit der Anzahl der Zyklen steigenden Ladungsumsatz in den Stromwellen III und IV reflektiert. Klar

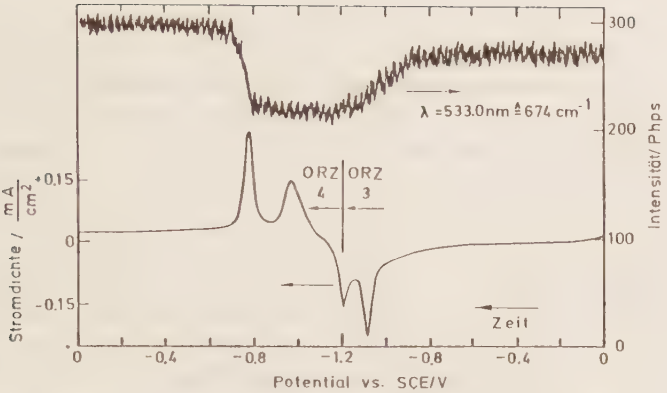


Abb. 21:

Stromdichte und Ramanintensität bei 674 cm^{-1} im kathodischen Teil (Reduktion) des 3. und im anodischen Teil (Oxidation) des 4. Zyklus mit 1 mV/s und Umkehrpotential -1.2 V_{SCE}. Zeit von rechts nach links.

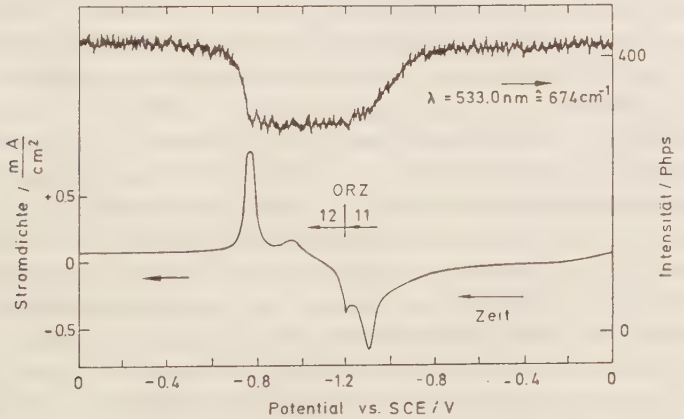


Abb. 22:

Wie Abb. 21; aber für den 11./12. Zyklus (im Bereich der Ladungssättigung).

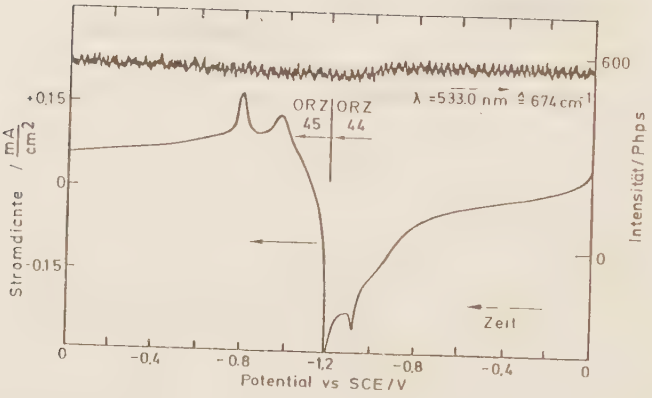


Abb. 23:
Wie Abb. 21/22; aber für den 44./45. Zyklus (nach Ladungsrückgang; Fe_3O_4 ist weitgehend potentialunabhängig vorhanden).

erkennbar ist, daß die Bildung des δ-FeOOH in der Stromwelle III erfolgt und seine Reduktion in der Stromwelle IV inklusive des Anstieges hierzu.
Als qualitativ gleichwertig - wenn auch quantitativ verschieden - stellt sich die Situation dar, die sich bei Erreichen der Sättigung des Ladungsumsatzes ergibt. In Abb. 22 ist dies für n = 11 gezeigt. Die Abnahme der Ramanintensität bei 674 cm^{-1} erfolgt auch hier in der Reduktionswelle IV, die Zunahme in der Oxidationswelle III. Der absolute Betrag der Intensitätsänderung ist hier größer (ca. 120 Phps) als für n = 3 aufgrund der mit ca. 65 mAs/cm^2 größeren umgesetzten Ladungsmenge in Welle III - gleichbedeutend mit einer vermehrten Bildung des δ-FeOOH. Allerdings wird die Abnahme der Ramanintensität bei Reduktion nicht mehr von der Intensitätszunahme bei Bildung des δ-FeOOH übertroffen, da aufgrund der Sättigung des Ladungsumsatzes keine weiter steigende

Substanzbildung erfolgt.
Betrachtet man die Situation, die sich nach weitgehendem Rückgang des Ladungsumsatzes einstellt (Abb. 23 für n = 44), findet man nur noch sehr geringe potentialabhängige Intensitätsänderungen im Ramanspektrum bei 674 cm^{-1}. Der Grund hierfür liegt in der potentialunabhängig vorliegenden Magnetitschicht und den geringen Mengen zusätzlich anodisch gebildeten Materials (siehe hierzu auch die Spektren in Abb. 20).
Magnetit wurde grundsätzlich erst nach einer größeren Anzahl von Dreieckspannungszyklen gefunden, nachdem der Ladungsumsatz der δ-FeOOH-Bildung mit der Anzahl der Zyklen einer Zunahme mit folgender Sättigung und Abnahme unterworfen worden war. Ohne Zweifel war die während der frühen Zyklen gebildete Substanz δ-FeOOH; allerdings war es nicht möglich, diese Aussage anhand der in-situ-Spektren nach einer einzigen anodischen Oxidation mit 1 mV/s zu treffen. Die hierdurch gebildete Substanzmenge war nicht ausreichend. Eine klare Wellenzahlbestimmung erforderte grundsätzlich mehrere Zyklen mit 1 mV/s. Es wurden jedoch auch Spektren des δ-FeOOH ohne zwischenzeitliche Reduktion der Schichten erhalten, wenn geringere Potentialänderungsraten als 1 mV/s verwendet wurden, oder wenn während einer potentiodynamischen Oxidation mit 1 mV/s Haltepunkte des Potentials eingelegt wurden.
In Abb. 24 sind Spektren dargestellt, die von einer schichtfreien Probe im Potentialbereich leichter Wasserstoffentwicklung (a) und nach der potentiodynamischen Oxidation dieser Probe mit 0.02 mV/s (b) aufgenommen wurden. Auch hier handelt es sich bei der gebildeten Schicht um δ-FeOOH, wenn der hohe Streulichtuntergrund und die undeutliche Ausprägung der Ramanlinie bei 664 cm^{-1} auch auf eine schlechte Auskristallisation und eventuell auf einen hohen Wassergehalt der Schicht schließen lassen. Das zugehörige Strom-Spannungs-Diagramm ist in Abb. 25 gezeigt; in Stromwelle II wurden ca. 80 mAs/cm^2 umgesetzt, in Stromwelle III etwa 20 mAs/cm^2.

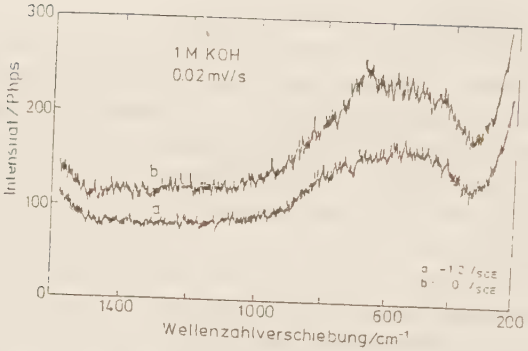


Abb. 24:
Ramanspektren; vor (a) und nach (b) Oxidation mit 0.02 mV/s: δ-FeOOH.

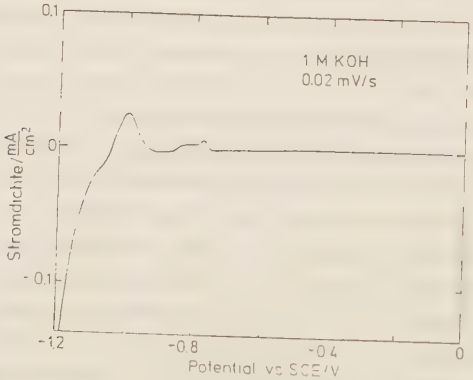


Abb. 25: Strom-Spannungs-Diagramm; Oxidation mit 0.02 mV/s.

Wurde mit einem Potentialvorschub von 1 mV/s gearbeitet und im Bereich der Oxidationswellen II und III jeweils ein längerer Halt des Vorschubes vorgenommen, war die in den beiden Oxidationswel-

len umgesetzte Ladung mehrfach größer als bei einer potentiodynamischen Oxidation mit 1 mV/s ohne Halt. Im Potentialbereich $(-0.95 \pm 0.05)V_{SCE}$ - d.h. im Anstieg der Stromdichte zu Oxidationswelle II - wurde der Potentialvorschub für ca. 1 Stunde angehalten; hierbei wurden Ladungen der Größenordnung um 100 bis 200 mAs/cm^2 umgesetzt. Wurde im Anschluß hieran ein Spektrum aufgenommen, so zeigte sich lediglich ein allgemein erhöhter Streulichtuntergrund; ein Beispiel ist mit Spektrum b in Abb. 26 gegeben, Spektrum a wurde auf schichtfreier Probe aufgenommen. Nach einem weiteren Vorschub und wiederholtem Halt im Bereich der Oxidationswelle III $((-0.75 \pm 0.05)V_{SCE})$ konnte dann ein Spektrum wie das mit c bezeichnete in Abb. 26 aufgenommen werden, nachdem Ladungen von 50 bis 80% der in Welle II umgesetzten Ladungsmenge geflossen waren.

Um eine derartige Erhöhung der umgesetzten Ladungsmenge - und der gebildeten Substanz - zu erhalten, war der Halt im Bereich der Oxidationswelle II notwendig, der Halt bei Welle III nicht. Die in Welle III umgesetzte Ladung war auch ohne einen weiteren Halt um $-0.75\ V_{SCE}$ entscheidend vergrößert, wenn bei $-0.95\ V_{SCE}$ gehalten worden war. Wurde lediglich im Bereich der Welle III gehalten, bei Welle II jedoch nicht, unterschied sich die umgesetzte Ladung nicht signifikant von der bei anodischer Oxidation ohne Halt. Die in Welle II ablaufende Oxidation führt nicht bevorzugt zu einer anodischen Auflösung des Eisens bei einem Potentialhalt, sondern zur Bildung einer Oberflächenschicht, von der allerdings im Ramanspektrum nur eine weitgehend wellenzahlunabhängige Untergrunderhöhung zu bemerken ist. Das wurde mittels Austausches des Elektrolyten geprüft, bevor Oxidation III erfolgte. Der Austausch hatte keinen erkennbaren Einfluß auf die Erhöhung der Ladungsmenge in Welle III; Oxidation III erfolgte somit bevorzugt durch Oxidation einer in Welle II gebildeten anhaftenden Schicht.

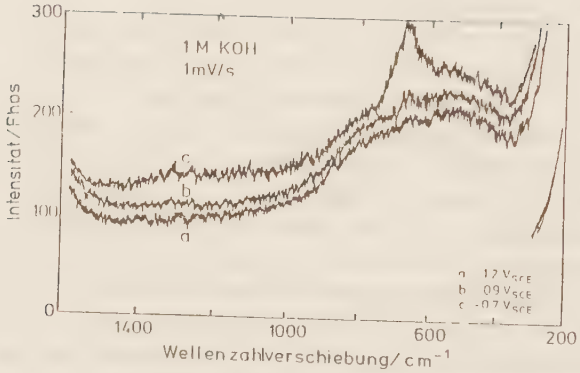


Abb. 26:
Potentialhaltepunkte; Ramanspektren vor (a) und nach (b) der Oxidation II; c: nach der Oxidation III (mit 1mV/s).

Abb. 27 gibt ein ex-situ-Spektrum einer mittels Potentialhaltes gebildeten dicken δ-FeOOH-Schicht wider. Auffällig ist der - vermutlich durch schlechte Auskristallisierung hervorgerufene - hohe Streulichtuntergrund, aber die Hauptlinie bei 663 cm^{-1} ist klar dem δ-FeOOH zuzuordnen. Ebenso gut erkennbar ist ein Rücken um 1320 cm^{-1}, evtl. schwach eine Struktur bei 388 cm^{-1}.

In der 1 M KOH-Lösung wurden auch Versuche unter Verwendung höherer Potentialänderungsraten durchgeführt. In Abb. 28 sind Strom-Spannungs-Diagramme mit 50 mV/s gezeigt. Die hierbei umgesetzte Ladung je Zyklus war geringer als bei Verwendung von 1 mV/s, die erreichten Stromdichten jedoch waren höher. Ein nicht unbeträchtlicher Teil der geflossenen Ladungsmenge wurde in anodische Auflösung des Eisens umgesetzt, was oft in Abscheidung einer sekundären rotbraunen Schicht endete. Das Ramanspektrum dieser Schicht läßt auf α-FeOOH als Hauptbestandteil schließen;

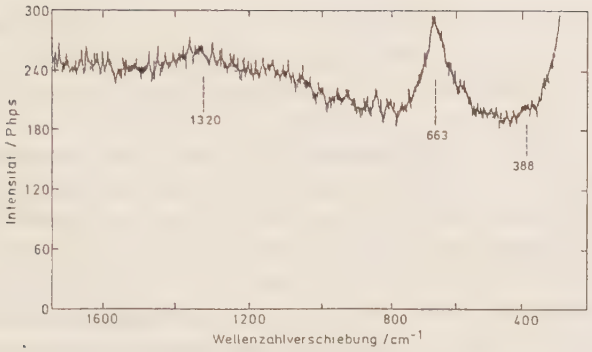


Abb. 27:
Ramanspektrum; dicke δ-FeOOH-Schicht ex-situ. Durch Potentialhaltepunkte gebildet.

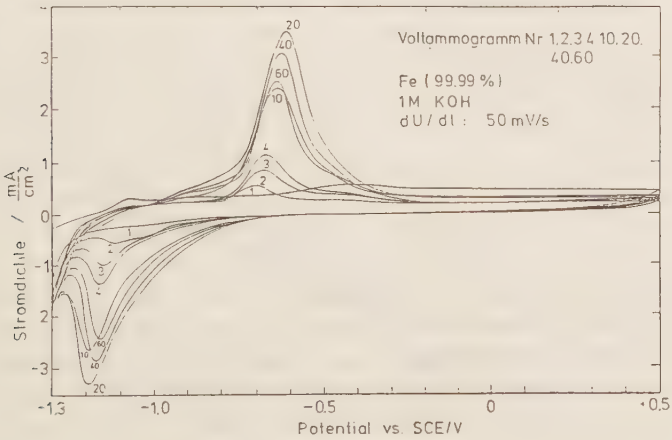


Abb. 28:
Strom-Spannungs-Diagramme mit 50 mV/s in 1 M KOH-Lösung. Arabische Zahlen wieder Index des Zyklus.

es ist in Abb. 29 in-situ (a) und ex-situ (b) dargestellt. Eventuell wurde ein Teil der in Lösung übergegangenen Materialmenge durch Restsauerstoff zu α-FeOOH aufoxidiert und abgeschieden.

Die sekundäre α-FeOOH-Schicht ließ sich durch einen auf die Probenoberfläche gerichteten Strahl bidestillierten Wassers innerhalb der elektrochemischen Zelle - die für solche Probenbehandlungen konzipiert war, siehe Abb. 2 - ablösen, da sie schlechthaftend und blättriger Natur war. Von der darunter liegenden Probenoberfläche konnte man anschließend ein Spektrum des δ-FeOOH bzw. - nach Sättigung und Abnahme des Ladungsumsatzes in Stromwelle III - des Fe_3O_4 aufnehmen. Diese Sättigung erfolgte

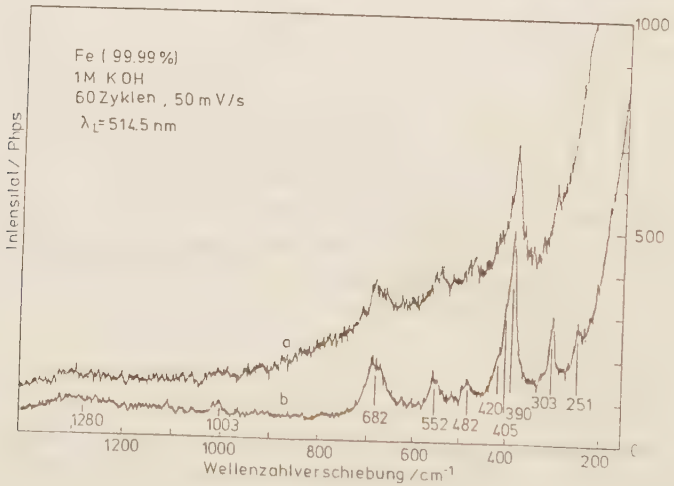


Abb. 29:
Ramanspektren nach 60 Zyklen mit 50 mV/s; α-FeOOH. a: in-situ, b: ex-situ.

während der in Abb. 28 gezeigten Diagramme im 20. Zyklus, wie anhand der gekennzeichneten Zyklennummern erkennbar ist. Die während der späten Zyklen vorliegende Fe_3O_4-Schicht war zweifelsfrei als solche zu identifizieren, jedoch war die Unterscheidung zwischen Fe_3O_4 und δ-FeOOH im Laufe der frühen Zyklen (vor der Ladungssättigung) schwierig aufgrund der Nachbarschaft der jeweils intensivsten Ramanlinie dieser beiden Substanzen und der relativ geringen zum Schichtaufbau verwendeten Ladungsmengen.

Zur Komplettierung der Ramanmessungen in 1 M KOH-Lösung wurden anodische Oxidationen des Eisens mit der dem Potentiostaten maximal möglichen Geschwindigkeit durchgeführt. Aus dem Querschnitt der Probe und der Leistungsfähigkeit des Potentiostaten folgte eine mögliche Stromdichte von 4 A/cm^2. Abb. 30 zeigt die in-situ-Spektren einer Eisenprobe in 1 M KOH-Lösung vor (a) und nach (b) einer solchen Oxidation, die ich hier durch den Begriff "Potentialstufe" umschreiben möchte. Im Verlauf einer solchen annähernd sprungartigen Potentialänderung (hier von -1.2 V_{SCE} nach +0.4 V_{SCE}) wurden Ladungsmengen um zehn Millicoulomb pro Quadratzentimeter der Probenoberfläche umgesetzt, wovon jedoch nicht alles zum Schichtaufbau verwendet worden sein dürfte, wie anhand der geringen Ramanintensitäten zu erkennen ist.
Zur Verdeutlichung der Intensitäten, die von der Probenoberfläche stammen, sind in Abb. 31 entsprechende Spektren ohne den maskierenden Einfluß des Elektrolyten gezeigt. Spektrum a stammt von einer frisch polierten und unter Wasserstoffentwicklung reduzierten Probe bei -1.2 V_{SCE}. Der Untergrund von ca. 10 Phps stammt hauptsächlich vom Dunkelsignal des Sekundärelektronenvervielfachers. Spektrum b wurde nach Durchführung einer (wie oben beschriebenen) Potentialstufe aufgenommen; hierbei waren Referenzelektrode, Gegenelektrode und eine zweite mit der Arbeitselektrode verbundene Eisenelektrode weiterhin in Kontakt mit dem Elektrolyten. Die Arbeitselektrode befand sich im stickstoff-

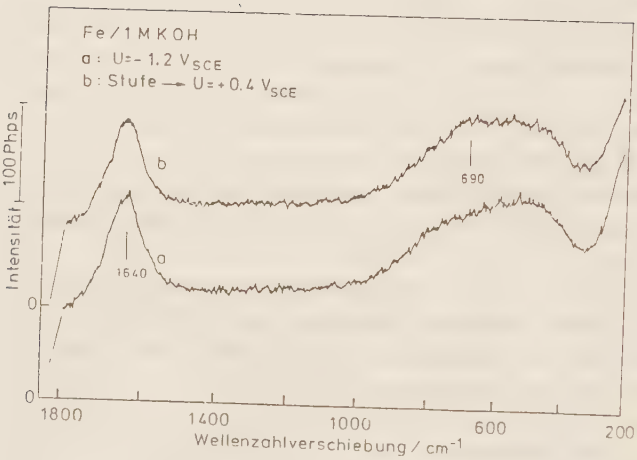


Abb. 30:
Ramanspektren vor (a) und nach (b) einer anodischen Oxidation mittels stufenförmiger Potentialänderung; in-situ.

gespülten Gasraum der elektrochemischen Zelle. Die Struktur bei 690 cm^{-1} weist auf das Vorhandensein einer aus $Fe(OH)_3$ bzw. aus amorphem - nichtstöchiometrischem - FeOOH bestehenden Schicht hin. Typischerweise gefundene Intensitäten betrugen fünf gezählte Photonen pro Sekunde über dem Untergrundsignal und weniger, was teilweise zu einem "Ertrinken" der Ramanlinie in der Statistik des Untergrundsignales führte. Aufgrund dieses Umstandes mußte besondere Aufmerksamkeit auf den Poliervorgang der Proben verwandt werden. Nicht optimal polierte Proben wiesen einen durch Rauhigkeiten hervorgerufenen Streulichtuntergrund auf, der ein Erkennen derart schwacher Signale unmöglich machen konnte.
In Ergänzung zu den in 1 M KOH-Lösung durchgeführten ramanspektroskopischen Messungen wurde die Reflexionsspektroskopie ange-

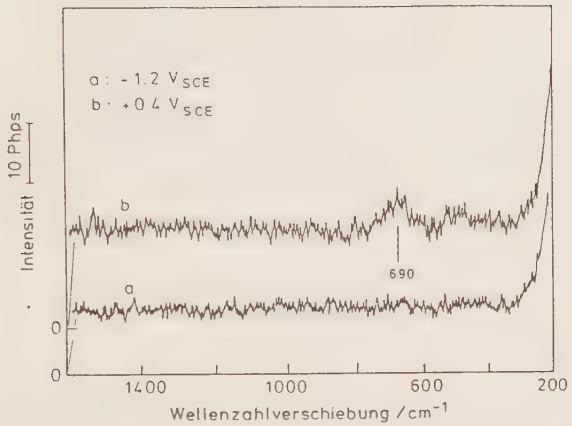


Abb. 31:
Wie Abb. 30, aber ex-situ: $Fe(OH)_3$ bzw. amorphes FeOOH.

wandt, um Eisen in 1 M und 5 M KOH-Lösung zu untersuchen. Abb. 32 zeigt Reflexionsspektren im Bereich 270 nm bis 530 nm, die an Eisen in 1 M KOH-Lösung erhalten wurden. Bei verschiedenen Potentialen und nach Umsetzung steigender Ladungsmengen wurden Spektren mit der bereits beschriebenen optischen Vielkanalkamera aufgenommen und durch das bei -1.2 V_{SCE} von der schichtfreien Elektrode erhaltene Reflexionsspektrum dividiert. Bei -0.9 V_{SCE} wurde der benutzte Potentialvorschub (1 mV/s) angehalten. Zunächst bildete sich eine zweiwertige Schicht, die zu einem gleichmäßig zum ultravioletten Spektralbereich hin zunehmenden Reflexionsverlust führte. Dieser Abfall der Reflektivität ist allerdings überlagert von einem durch Aufrauhung der Oberfläche bedingten Reflexionsverlust. Ab Spektrum d beginnt bei 380 nm ein weiterer Reflexionsverlust zu wachsen ,der auf die Bildung des δ-FeOOH zurückzuführen ist; offensichtlich ist das δ-FeOOH bei -0.9

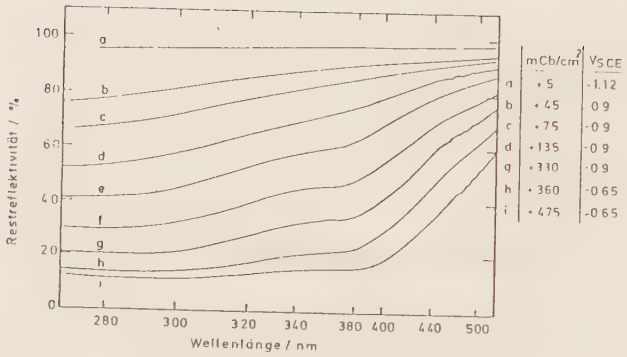


Abb. 32:
Restreflektivitätskurven von Eisen in 1 M KOH, 1 mV/s; bezogen auf das Reflexionsspektrum bei -1.2 V_{SCE}.

V_{SCE} schon thermodynamisch stabil, wie auch teilweise in bei -0.9 V_{SCE} aufgenommenen Ramanspektren ersichtlich war (siehe Spektrum b in Abb. 26). Bei folgendem Vorschub des Potentials bis -0.65 V_{SCE} erschien jedenfalls keine weitere Struktur im Reflexionsspektrum, die auf das nun mit Sicherheit gebildete δ-FeOOH hinweisen würde.

1 M KOH-Lösung erwies sich aufgrund der mit steigender Zyklenzahl gefundenen Materialanhäufung als ungeeignet, um den Beitrag der Aufrauhung und der Bildung zweiwertigen Materiales zum Reflexionsverlust der Probe zu trennen. Bei Durchführung von Zyklen mit 1 mV/s in 1 M KOH-Lösung stellten sich immer steilere Abfälle der Reflexionsspektren zum ultravioletten Spektralbereich hin ein. In 5 M KOH-Lösung dagegen wurde keine derartige Aufrauhung beobachtet. Abb. 33 zeigt Reflexionsspektren einer Eisenprobe, deren Potential gleichmäßig mit 1 mV/s in 5 M KOH-Lösung variiert wurde, Abb. 34 die zugehörigen Strom-Spannungs-Diagramme. In den Diagrammen sind die Potentiale, bei denen Reflexionsspektren

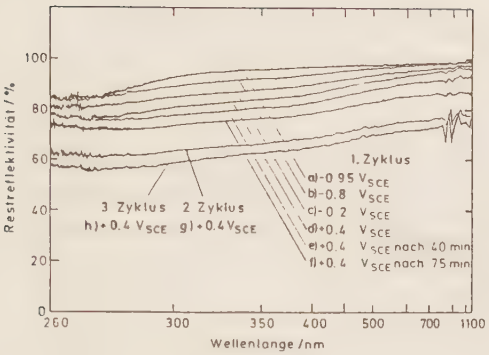


Abb. 33: Restreflektivitätskurven von Eisen in 5 M KOH, 1 mV/s.

aufgenommen wurden, mit den gleichen Buchstaben gekennzeichnet wie die Spektren in Abb. 33. Das Bezugsspektrum, durch das alle Originalspektren dividiert wurden, um die Darstellung in Abb. 33 zu erhalten, wurde bei -1.2 V_{SCE} vor Beginn des ersten Zyklus erhalten.

Das nach Ablauf der Oxidation II aufgenommene Reflexionsspektrum zeigt wie in 1 M KOH einen bevorzugten Abfall im ultravioletten Spektralbereich. Bei anodischeren Potentialen erfolgt dann ein stärkerer Reflektivitätsverlust im sichtbaren Spektralbereich. Anhand der Zunahme des Reflektivitätsverlustes bei +0.4 V_{SCE} nach der 1., 2. und 3. anodischen Oxidation ist zu erkennen, daß spätestens mit der 3. anodischen Oxidation keine starke zusätzliche Aufrauhung mehr erfolgt ist. Deshalb wurden die während der dritten kathodischen Reduktion festgestellten Reflektivitätsgewinne benutzt, um die Beiträge der drei- und der zweiwertigen Substanz zum Reflexionsspektrum der anodisch oxidierten Eisenoberfläche zu trennen. In Abb. 35 sind die auf das Spektrum der schichtfreien Elektrode normierten Reflexionsspektren vor Beginn

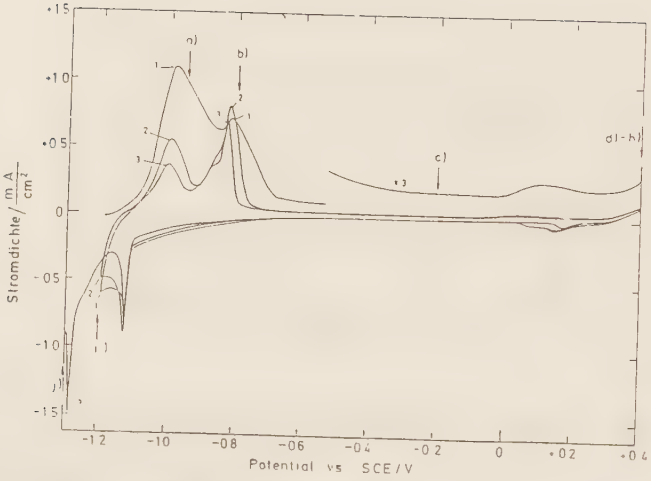


Abb. 34:
Strom-Spannungs-Diagramme in 5 M KOH; Potentiale, an denen die Restreflektivitäten in Abb. 33 vorlagen, sind mit den gleichen Buchstaben gekennzeichnet.

der dritten kathodischen Reduktion (h), nach der Reduktion IV (i) und nach der Reduktion V (j) dargestellt.
Durch Division des Spektrums h durch Spektrum i wurde der Beitrag der in Welle IV reduzierten Substanz zum Reflektivitätsverlust der oxidierten Eisenoberfläche separiert. Er ist in Abb. 36 gezeigt und weist ein Verlustmaximum zwischen 350 und 400 nm auf. Deutlicher ist dies in Abb. 37 zu erkennen, in der die Daten aus Abb. 36 in der Form $\Delta R/R$ zu sehen sind, d.h. als Differenz der Spektren h und i, dividiert durch das Spektrum i.
Ein entsprechendes Vorgehen wurde auf die Spektren i und j angewandt, um den Beitrag der in Welle V reduzierten Substanz zum Reflektivitätsverlust zu erhalten. Abb. 38 zeigt das Ergebnis der

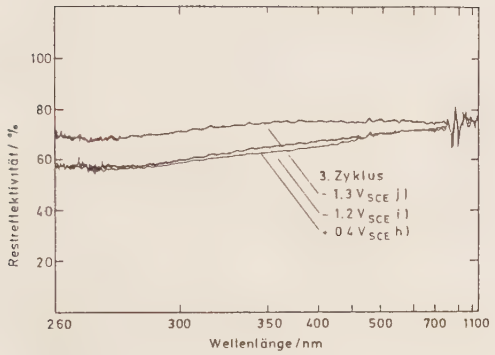


Abb. 35:
Restreflektivitäten im 3. Zyklus in 5 M KOH; vor (h) und nach (i) der Reduktion IV; j: nach der Reduktion V.

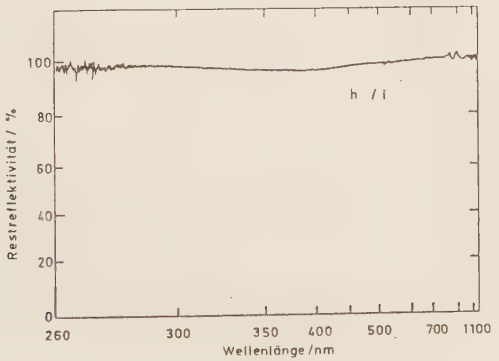


Abb. 36:
Restreflektivität der in Stromwelle IV reduzierten Substanz; h/i.

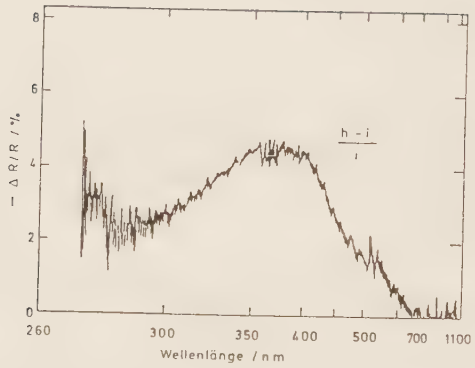


Abb. 37: Wie Abb. 36, aber Darstellung als ΔR/R; (h-i)/i.

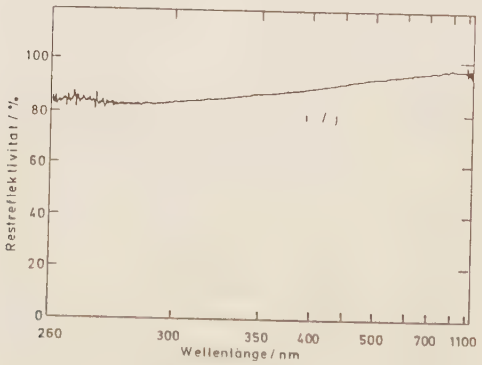


Abb. 38:
Restreflektivität der in Stromwelle V reduzierten Substanz; i/j.

Division des Spektrums i durch das Spektrum j in Form einer Restreflektivitätskurve; in Abb. 39 ist die Differenz der beiden Spektren dividiert durch das Spektrum j aufgetragen, also wieder eine Darstellung der Form ΔR/R gewählt. Der von der zweiwertigen Substanz hervorgerufene Reflektivitätsverlust steigt vom infraroten über den sichtbaren bis hin zum ultravioletten Spektralbereich an und erreicht zwischen 280 und 300 nm ein Maximum. Der beobachtete allmähliche Anstieg könnte zumindest teilweise auch durch eine Änderung der Oberflächenrauhigkeit bedingt sein.

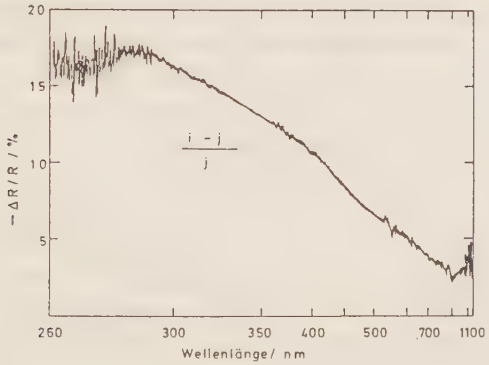


Abb. 39: Wie Abb. 38, aber Darstellung als ΔR/R; (i-j)/j.

3. Messungen in Boratpufferlösung des pH-Wertes 8.4

Das Verhalten von Reineisen in annähernd neutraler Lösung wurde untersucht. Hierzu wurde eine Boratpufferlösung des pH-Wertes 8.4 verwendet, über die bereits von Cohen und Mitarbeitern berichtet wurde /22/. Diese Lösung besteht aus einer Mischung gleicher Volumina von 0.15 M H_3BO_3- und 0.075 M $Na_2B_4O_7$-Lösung. Auch hier wurden - wie im Fall der KOH-Lösung - verschiedene Methoden angewendet, um Reineisenproben anodisch zu oxidieren.
Eine dieser Methoden war die Durchführung stufenförmiger Potentialänderungen, bei denen die vom Potentiostaten maximal ermöglichten Potentialänderungsraten benutzt wurden. Abb. 40 zeigt Ramanspektren vor (a) und nach (b) einer solchen Potentialstufe

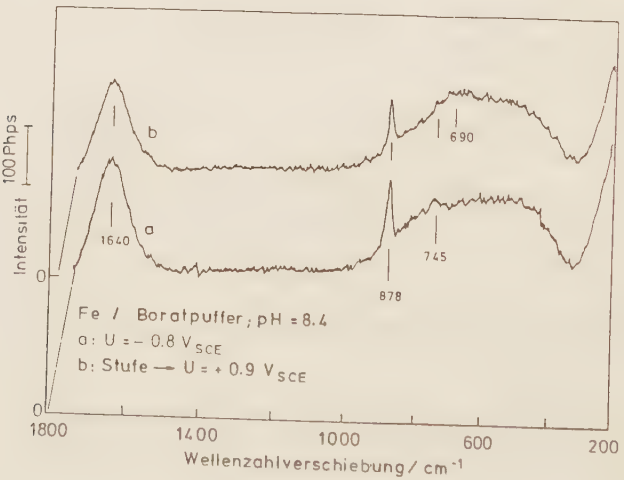


Abb. 40:
Ramanspektren vor (a) und nach (b) einer anodischen Oxidation mittels stufenförmiger Potentialänderung (pH 8.4); in-situ.

von -0.8 V_{SCE} (dem Bereich leichter Wasserstoffentwicklung) nach +0.9 V_{SCE}. Spektrum a repräsentiert die schichtfreie Eisenelektrode und enthält nur Beiträge der verschiedenen Komponenten der Elektrolytlösung. Der Streulichtuntergrund mit dem aufgesetzten Rücken zwischen 300 cm^{-1} und 1000 cm^{-1} stellt Ramanintensität des Wassers dar, ebenso die H_2O-Biegeschwingung bei 1640 cm^{-1}. Die Linie bei 878 cm^{-1} kann der Borsäure-Atmungsschwingung zugeordnet werden /154/, tritt aber auch im Spektrum der Tetraboratlösung ohne Borsäure auf. Der Tetraboratanteil der Lösung ruft die Linie bei 745 cm^{-1} hervor. Dies wurde anhand von Lösungsspektren festgestellt, die von Lösungen verschiedener Konzentrationen der beiden beteiligten gelösten Substanzen aufgenommen wurden.
Spektrum b zeigt den Zustand nach Durchführung der Potentialstufe. Zusätzlich ist nun eine Struktur bei ca. 690 cm^{-1} existent, deren Lage jedoch aufgrund der Maskierung durch die Elektrolytlösung nur ungenau zu bestimmen ist. Deshalb wurden ex-situ-Spektren unter weitestmöglicher Beibehaltung der potentiostatischen Kontrolle mittels einer zweiten Eisenelektrode im Elektrolyten und unter Stickstoffspülung der elektrochemischen Zelle aufgenommen. Diese Spektren sind in Abb. 41 dargestellt, wobei a das Spektrum der schichtfreien Probe widergibt. Die Spektren b und c stammen von zwei unterschiedlichen derart oxidierten Eisenproben und verdeutlichen die Streubreite der gefundenen Intensitäten von 5 bis 20 gezählten Photonen pro Sekunde im Maximum der Struktur zwischen 680 cm^{-1} und 700 cm^{-1} über dem Untergrund. Die Mittenlage dieser Struktur streute ebenfalls über den angegebenen Wellenzahlbereich. Dies legt eine Schichtzusammensetzung nahe, die im wesentlichen aus $Fe(OH)_3$ oder einem amorphen - nicht stöchiometrischen - FeOOH besteht, jedoch kann ein wechselnder Beitrag von Fe_3O_4 nicht ausgeschlossen werden.
Vergleichbare Spektren konnten durch potentiodynamische Oxidation des Eisens erzielt werden, was in Abb. 42 in Form der in-situ-Spektren vor (a) und nach (b) einem Potentialvorschub von -0.9 V_{SCE} nach + 0.7 V_{SCE} mit einer Rate von 1 mV/s dargestellt ist.

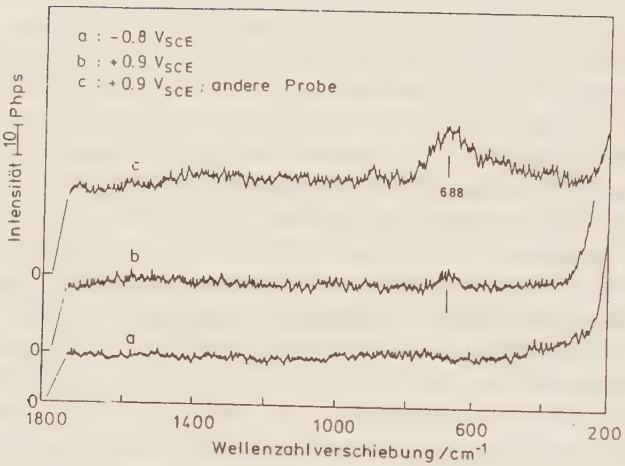


Abb. 41:
Wie Abb. 40, aber ex-situ. Vor (a) und nach (b, c) der Oxidation (zwei verschiedene Proben). $Fe(OH)_3$ bzw. amorphes FeOOH.

Auch in diesem Fall ergab die anodische Oxidation Spektren, die im wesentlichen durch die Bildung von $Fe(OH)_3$ oder amorphem FeOOH erklärt werden können. Im Gegensatz zu den in 1 M KOH-Lösung gemachten Beobachtungen war durch wiederholtes Zyklieren des Potentials keine Intensitätszunahme im Ramanspektrum zu erreichen, gleichbedeutend mit dem Fehlen einer Materialanhäufung auf der Probenoberfläche. Dies äußerte sich auch im gefundenen Ladungsumsatz, der vom laufenden Index der Zyklen weitgehend unabhängig war. In Abb. 43 sind der erste Zyklus und der 22. Zyklus dargestellt. Bezüglich der erreichten Stromdichten und Ladungsumsätze sind beide Zyklen vergleichbar, allerdings treten die anodischen Stromwellen - drei an der Zahl -im ersten Zyklus etwas deutlicher hervor. Im 22. Zyklus sind die Stromwellen

"verwaschener". Sie sind im ersten Zyklus annähernd bei -0.55 V_{SCE}, -0.35 V_{SCE} und -0.2 V_{SCE} lokalisierbar.
Bei Verwendung geringerer Potentialänderungsraten ergaben sich größere Ladungsumsätze, an denen die Stromwelle bei -0.55 V_{SCE} überproportional beteiligt war. Das Strom-Spannungs-Diagramm einer anodischen Oxidation mit 0.025 mV/s ist in Abb. 44 dargestellt. Der Ladungsumsatz ist mit ca. 200 mAs/cm^2 etwa zehnfach größer als für die in Abb. 43 dargestellten Zyklen mit 1 mV/s. Der größere Ladungsumsatz schlug sich jedoch nicht in der Inten-

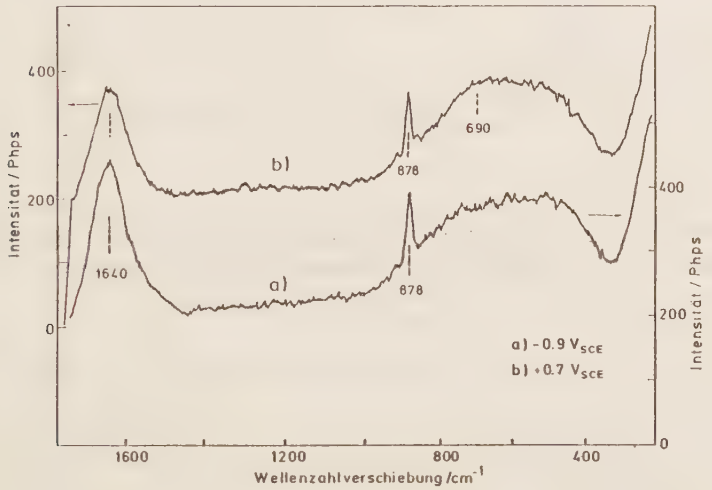


Abb. 42:
Ramanspektren vor (a) und nach (b) einer anodischen Oxidation mit 1 mV/s; pH 8.4.

sität der gefundenen Ramanlinien nieder, was an dem in Abb. 45 dargestellten ex-situ-Spektrum einer mit 0.025 mV/s oxidierten Eisenprobe erkennbar ist. Dies läßt vermuten, daß der größte

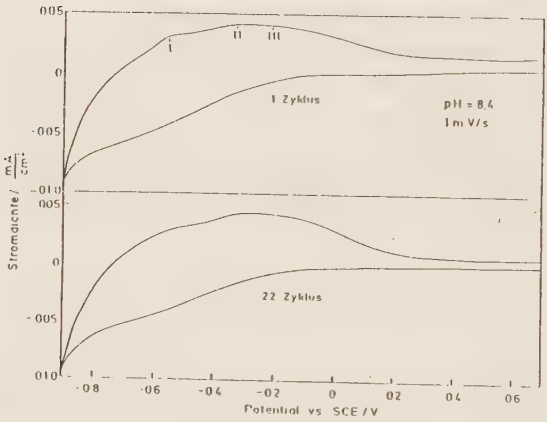


Abb. 43:
Strom-Spannungs-Diagramme; 1. und 22. Zyklus in Boratpufferlösung; keine Zunahme des Ladungsumsatzes. Oxidationen I, II und III.

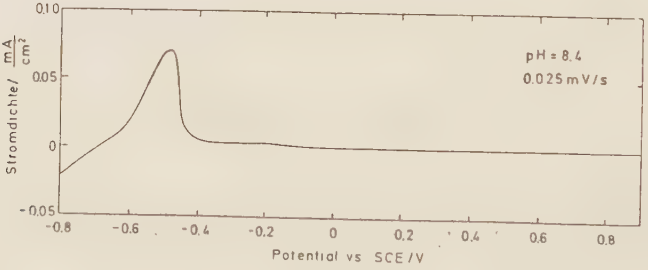


Abb. 44:
Strom-Spannungs-Diagramm einer anodischen Oxidation bei pH 8.4; 0.025 mV/s.

Anteil der in der anodischen Stromwelle bei -0.55 V_{SCE} umgesetzten Ladung dazu verwendet wird, metallisches Eisen als zweifach geladenes Ion in Lösung zu bringen und nicht zum Schichtaufbau beiträgt. Die weiteren Stromwellen sind bei -0.3 V_{SCE} und -0.2 V_{SCE} andeutungsweise erkennbar; anschließend fällt die Stromdichte auf Werte unter 100 nA/cm^2.

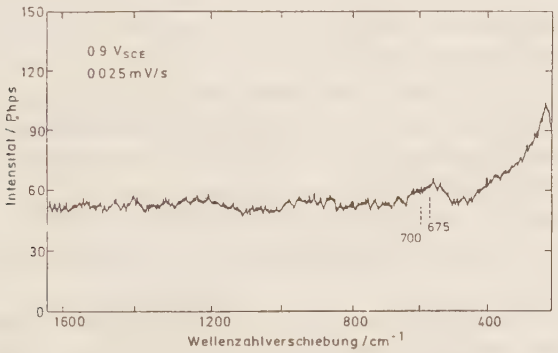


Abb. 45: Ramanspektrum nach Oxidation mit 0.025 mV/s; ex-situ.

Ein anderes Verhalten zeigte die Eisenelektrode, wenn sie längere Zeit im Potentialbereich der aktiven Auflösung gehalten wurde, speziell bei -0.55 V_{SCE} ± 0.1 V_{SCE}. Dies konnte durch Einbringen der Elektrode in den Elektrolyten bei diesem Potential geschehen oder durch Anhalten des Potentialvorschubes während einer potentiodynamischen Oxidation oder Reduktion. In den ersteren beiden Fällen war eine Zunahme des anodischen Stromes, das Erreichen eines Maximums und eine anschließende Abnahme zu beobachten. Parallel zu dieser Abnahme des Stromes erfolgte das Aufwachsen einer Schicht auf der Elektrodenoberfläche, was im Ramanspektrum verfolgt werden konnte. Wurde dagegen von einer bereits oxidier-

ten Elektrode ausgegangen, die zum Beispiel nach Durchführung einer stufenförmigen Polarisierung im Potentialbereich zwischen +0.5 V_{SCE} und +1.0 V_{SCE} ein Spektrum zeigte, wie es in Abb. 40b gezeigt ist, so blieb dieses Spektrum während einer folgenden Kathodischfahrt des Potentials bis etwa -0.3 V_{SCE} stabil. Bei Erreichen negativerer Potentiale begann die Reduktion der Elektrode mit einem Ladungsumsatz der Größenordnung 10 mAs/cm^2, gefolgt von einem Umschlag des Stromes in den positiven Bereich, wenn bei Potentialen zwischen -0.4 V_{SCE} und -0.7 V_{SCE} gehalten wurde. Auch hier erfolgte nun das Aufwachsen der im obigen Text erwähnten Schicht; Abb. 46 zeigt ihre Entwicklung im in-situ-Ramanspektrum nach Anhalten des Potentialvorschubes bei -0.6 V_{SCE}. Die Spektren a bis c wurden nach Erreichen verschiedener Ladungsumsätze aufgenommen, und zwar nach 30, 120 und 300 mAs/cm^2. Anhand der Lage und Form der Ramanlinie bei 675 cm^{-1} kann die Schichtsubstanz ohne Zweifel als Fe_3O_4 identifiziert werden.

Während des anfänglichen Wachstums der Schicht entsprach eine Erhöhung des Ladungsumsatzes um 1 mAs/cm^2 einer Intensitätszunahme der Ramanlinie des Fe_3O_4 bei 675 cm^{-1} um etwa ein gezähltes Photon pro Sekunde (1 Phps). Unter den Annahmen, daß die gebildete Schicht die mittlere Dichte massiven Magnetits aufweist und die gesamte umgesetzte Ladung für den Schichtaufbau verwendet wird, kann man abschätzen, daß ein Ladungsumsatz von 1 mAs/cm^2 einen Schichtdickenzuwachs von etwa 0.5 nm bedeutet. Somit kann näherungsweise angenommen werden, daß für dünne Magnetitschichten (bei der hier verwendeten Laserleistung von ca. 100 mW auf der Elektrodenoberfläche) ein Zusammenhang zwischen Dicke und Ramanintensität von 1 Phps/0.5 nm bei 675 cm^{-1} besteht. Mit zunehmender Schichtdicke nähert sich die Intensität einer Sättigung, da der primäre Laserstrahl eine begrenzte Eindringtiefe aufweist, die einem Bruchteil der Wellenlänge entspricht.

Andererseits kann nicht davon ausgegangen werden, daß die gesamte umgesetzte Ladung in den Aufbau der Magnetitschicht einfließt, da

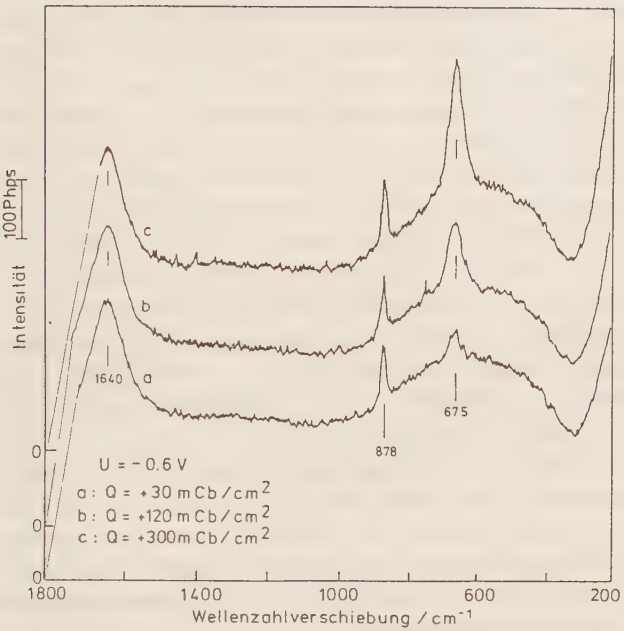


Abb. 46:
Ramanspektren; Wachstum einer Fe_3O_4-Schicht bei -0.6 V_{SCE}. a, b, c nach Ladungsumsätzen von 30, 120 und 300 mAs/cm^2.

Eisen auch als zweiwertiges Ion in Lösung geht. Dies wurde nach Umsätzen von einigen 100 mAs/cm^2 bei unzureichender Stickstoffspülung der elektrochemischen Zelle festgestellt. Restsauerstoff führte zur Aufoxidation der gelösten Eisenionen, was sich in diesen Fällen durch eine leicht gelbliche Färbung der Elektrolytlösung bemerkbar machte. Das bedeutet möglicherweise eine geringere Schichtdicke als dem oben genannten Faktor von 1 Phps/0.5 nm entspräche.

Wurde nun - ausgehend von einer derart gebildeten dicken Magnetitschicht - eine potentiodynamische Oxidation durchgeführt, so resultierte eine Stromdichte - Potential - Charakteristik mit einem Maximum im Potentialbereich um -0.2 V_{SCE}. Dies ist in Abb. 47 für eine potentiodynamische Oxidation mit 1 mV/s von -0.6 V_{SCE} bis +0.9 V_{SCE} gezeigt mit einem Potentialhaltepunkt bei 0 V_{SCE}. Die parallel hierzu beobachtbaren Änderungen im Ramanspektrum sind in Abb. 48 dargestellt. Spektrum a zeigt den Zustand der Probe nach einer etwa dreitägigen Polarisierung bei -0.6 V_{SCE}. Neben der intensivsten Linie des Magnetits bei 675 cm^{-1} sind zwei weitere magnetiteigene Linien bei 550 cm^{-1} und 1320 cm^{-1} zu erkennen. Der Ladungsumsatz, der zur Ausbildung der hier vorliegenden Magnetitschicht führte, betrug ca. 600 mAs/cm^2; jedoch dürfte ein beträchtlicher Anteil hiervon zur Bildung gelöster Ionen verwendet worden sein.

An dem in Abb. 47 erkennbaren Haltepunkt des Potentials bei 0 V_{SCE} wurde das in Abb. 48b dargestellte Spektrum aufgenommen. Die intensive Magnetitlinie bei 675 cm^{-1} erscheint schwächer und zu höheren Wellenzahlen hin verbreitert. Auch die magnetiteigene Linie bei 550 cm^{-1} ist abgeschwächt und erscheint verwaschen. Die Struktur oberhalb von 1000 Wellenzahlen ist verstärkt und tritt bei höheren Wellenzahlen auf. Der bei der Aufnahme des Spektrums vorliegende zusätzliche Ladungsumsatz betrug etwa 40 mAs/cm^2. Das Spektrum läßt darauf schließen, daß sich auf dem Magnetit eine weitere Schicht gebildet hat, die den Magnetit nach außen hin optisch abschirmt und seine Linien maskiert. Das Vorhandensein von Magnetit ist unzweifelhaft, was aus der asymmetrischen Form der Hauptlinie und der Erkennbarkeit der magnetitspezifischen Struktur bei 550 cm^{-1} folgt.

Am Endpunkt der potentiodynamischen Oxidation - bei +0.9 V_{SCE} - konnte das in Abb. 48c dargestellte Spektrum aufgenommen werden, nachdem ein weiterer zusätzlicher Ladungsumsatz von ca. 40 mAs/cm^2 zu verzeichnen war. Nun findet sich keine magnetitspezifische Struktur mehr im Spektrum; die Hauptlinie ist (gegenüber

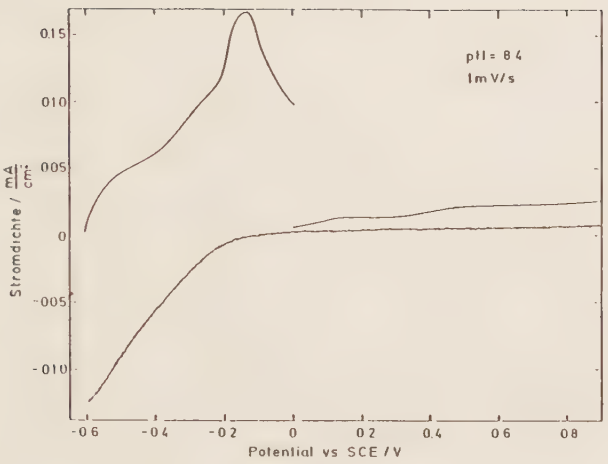


Abb. 47:
Strom-Spannungs-Diagramm nach Halten des Potentials bei -0.6 V_{SCE} (Fe_3O_4-Bildung); mit 1 mV/s . Oxidation III stark betont.

der Magnetitlinie) erheblich verbreitert und weist eine Mittellage von 700 cm^{-1} auf. Oberhalb von 1000 cm^{-1} liegt ein allmählich ansteigender Rücken mit einem Schwerpunkt um 1420 cm^{-1} vor. Form und Lage der Hauptlinie sind konsistent mit der Annahme, daß die bevorzugt zum Ramanspektrum beitragende Verbindung des Eisens $Fe(OH)_3$ oder nichtstöchiometrisches FeOOH ist. Es muß davon ausgegangen werden, daß sich entweder auf der weitgehend unverändert gebliebenen Magnetitschicht eine Schicht aus $Fe(OH)_3$ und/oder FeOOH gebildet hat, oder daß die Magnetitschicht mit zunehmend positiverem Potential von der Grenze Magnetit/Elektrolyt her weiter aufoxidiert und hydratisiert wurde. Wenn im Anschluß an die hier beschriebene anodische Oxidation eine kathodische Pola-

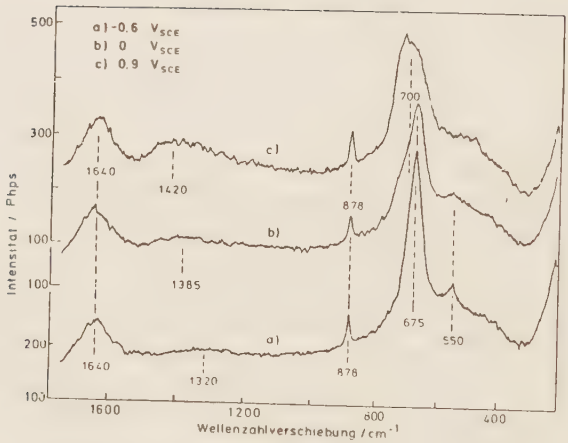


Abb. 48:
Ramanspektren; a: Fe_3O_4, bei -0.6 V_{SCE} gebildet; b: nach Oxidation III; c: am Endpunkt des Strom-Spannungs-Diagrammes in Abb. 47.

risierung erfolgte, so konnte die gebildete hydratisierte Außenschicht vollständig reduziert werden, bis das Ramanspektrum bei -0.5 V_{SCE} wieder weitgehend dem des Fe_3O_4 entsprach; allerdings waren die nun gefundenen Intensitäten erheblich schwächer als vor der anodischen Polarisierung der magnetitbedeckten Eisenelektrode (Abb. 48a). Dies könnte ein Hinweis darauf sein, daß ein äußerer Schichtbereich des Magnetits bei der anodischen Polarisierung weiter aufoxidiert und hydratisiert wird; dieser Schichtbereich geht bei der Reduktion zweiwertig in Lösung und verursacht ein geschwächtes Ramansignal des Magnetits aufgrund der verbrauchten Schichtdicke.

D RAMANSPEKTROSKOPISCHE MESSUNGEN AN $Fe(OH)_2$ UND SEINEN OXIDATIONSPRODUKTEN.

In dem Abschnitt der vorliegenden Arbeit, der sich mit der anodischen Oxidation massiven Eisens in KOH-Lösung befaßt, wurde die Feststellung getroffen, daß vom zweiwertigen Hydroxid des Eisens - $Fe(OH)_2$ - kein strukturiertes Ramanspektrum gewonnen werden konnte. Es wurde lediglich eine Erhöhung des Streulichtuntergrundes relativ zur schichtfreien Eisenelektrode festgestellt, wie in Spektrum b der Abb. 26 dargestellt ist.
Um ein Ramanspektrum des $Fe(OH)_2$ zu erhalten, wurde dieses synthetisiert, indem in Lösungen von Fe(II)-Sulfat bzw. -Chlorid eine Zunahme des pH-Wertes herbeigeführt wurde. Dies geschah mittels Zugabe einer KOH-Lösung. Die Löslichkeit von Fe(II) sinkt mit steigendem pH-Wert, so daß auf diese Weise eine Ausfällung von $Fe(OH)_2$ zu erreichen war. Diese Art der Darstellung wurde von Schikorr /122/ und Glemser und Gwinner /142/ beschrieben, die das $Fe(OH)_2$ anschließend durch Zugabe von H_2O_2 zu δ-FeOOH aufoxidierten.
Durch die pH-Wert-Zunahme bildete sich eine flockige Substanz weißlichen Aussehens, die zum Teil - bei Vorhandensein von Restsauerstoff - eine leicht grünliche Färbung annahm, was auf eine Teiloxidation des $Fe(OH)_2$ unter Bildung des sogenannten grünen Rostes hinweist. Abb. 49 zeigt das Lösungsspektrum von derart gebildetem $Fe(OH)_2$, in dem Linien bei 452 cm^{-1} und 1640 cm^{-1} zu erkennen sind; letztere Struktur ist auf Anregung der Biegeschwingung von Wassermolekülen zurückzuführen. Die Linie bei 452 cm^{-1} könnte jedoch für $Fe(OH)_2$-haltige Lösungen charakteristisch sein. Wurde das in Lösung gefällte Material auf eine Eisen- bzw. Platinoberfläche gebracht und im Stickstoffstrom getrocknet, konnten Ramanspektren aufgenommen werden, deren gemeinsames Charakteristikum ein zu großen Wellenzahlverschiebungen ansteigender Streulichtuntergrund war. Zusätzlich traten schwache Strukturen

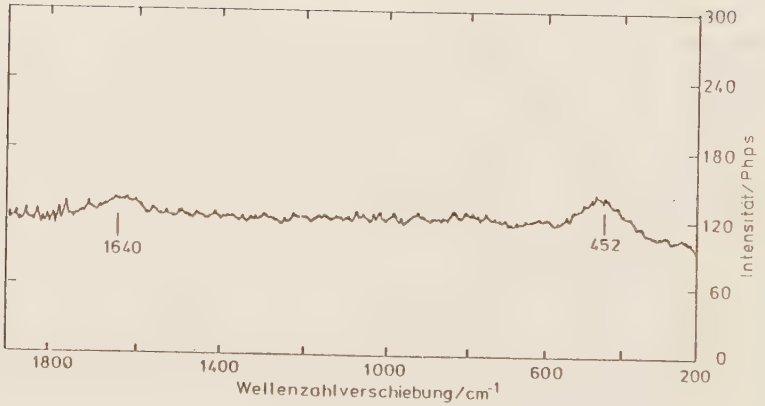


Abb. 49: Ramanspektrum; $Fe(OH)_2$ in Lösung.

auf, wie sie in Abb. 50 zu sehen sind. Bei 990 cm^{-1} ist die intensivste Ramanlinie des Sulfats deutlich zu erkennen (siehe auch den Abschnitt über atmosphärische Korrosion), da zur Fällung des $Fe(OH)_2$ das Sulfat des Fe(II) verwendet wurde. Bei 442 und 507 Wellenzahlen liegen schwache Strukturen, die dem $Fe(OH)_2$ zugeschrieben werden können; allerdings weist auch Sulfat eine Schwingung bei ca. 450 cm^{-1} auf, die aber um Größenordnungen schwächer ist als die Linie bei 990 cm^{-1}.
Die gefällten und auf Platin im Stickstoffstrom getrockneten Proben des $Fe(OH)_2$ wiesen in ihrem Ramanspektrum teilweise Strukturen auf, die gebundenes Wasser erkennen lassen. In Abb. 51 ist dies für den Wellenzahlbereich bis ca. 2000 cm^{-1} gezeigt. Die scharfe Linie bei 1620 cm^{-1} könnte durch Anregung der H_2O-Biegeschwingung bedingt sein, die Struktur bei 603 cm^{-1} durch eine

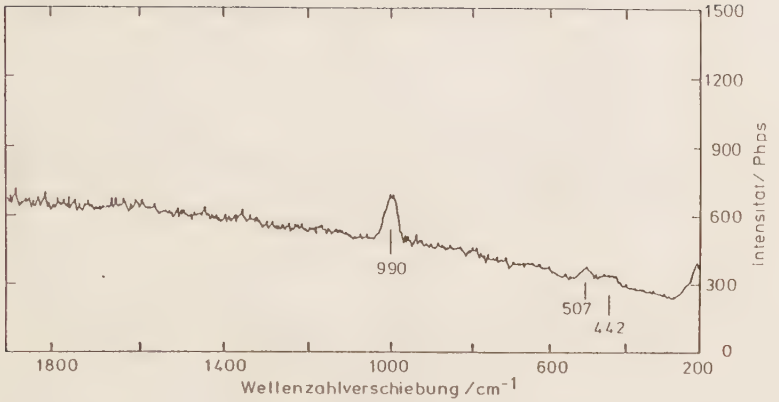


Abb. 50:
Ramanspektrum; gefälltes $Fe(OH)_2$ auf einer Eisenoberfläche. 990 cm^{-1}: Sulfatlinie.

andere Schwingungsmode des Wassers /151 - 153/. Bei 520 cm^{-1} findet sich eine möglicherweise dem $Fe(OH)_2$ zuzuschreibende Ramanlinie. Auch im Wellenzahlbereich oberhalb von 3000 cm^{-1} wurden Hinweise auf gebundenes Wasser gefunden. Die Abbildungen 52 bis 54 zeigen Ramanlinien wechselnder Lage, die von verschiedenen $Fe(OH)_2$-Proben aufgenommen wurden. Die gefundenen Frequenzen liegen zwischen 3400 und 3600 cm^{-1} und damit leicht oberhalb der in flüssigem Wasser gefundenen OH-Streckfrequenzen; siehe auch die oben erwähnten Literaturstellen.
Wurden die auf Platin im Stickstoffstrom getrockneten Proben des $Fe(OH)_2$ durch Spülen der elektrochemischen Zelle mit einem schwachen Sauerstoffstrom aufoxidiert, so konnten Spektren von $Fe(OH)_3$ bzw. amorphem FeOOH gewonnen werden. Ein Beispiel ist in Abb. 55 gegeben mit Linien bei 703 cm^{-1} und 1360 cm^{-1}. Im Gegensatz

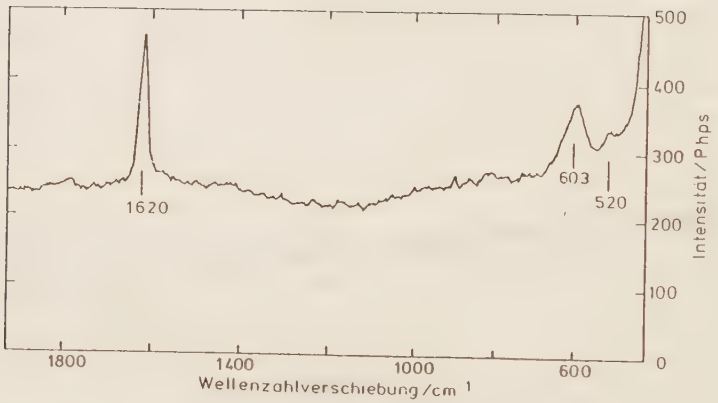


Abb. 51:

Ramanspektrum; gefälltes $Fe(OH)_2$ auf einer Platinoberfläche. 1620 cm^{-1}, 603 cm^{-1}: gebundenes Wasser.

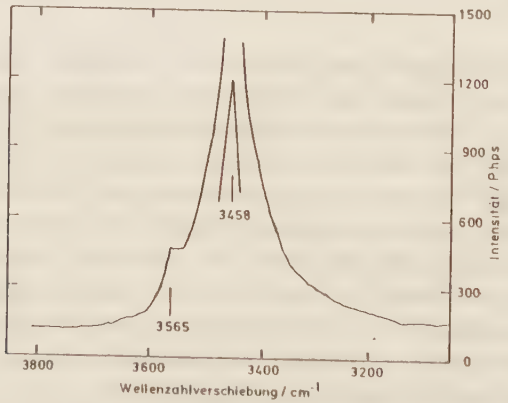


Abb. 52:

Ausschnitt des Ramanspektrums einer $Fe(OH)_2$-Probe; Linien im Frequenzbereich der OH-Streckschwingung; gebundenes Wasser.

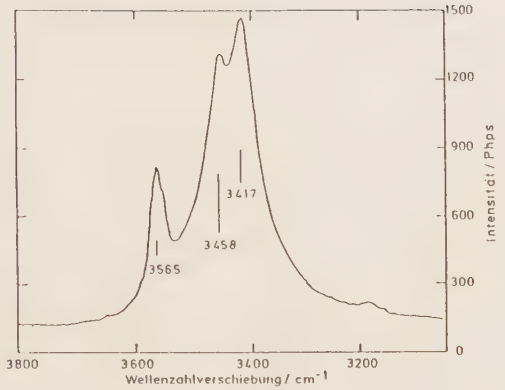


Abb. 53: Wie Abb. 52; andere $Fe(OH)_2$-Probe.

hierzu zeigten die auf einem Eisensubstrat getrockneten $Fe(OH)_2$-Proben nach der Aufoxidation mit Sauerstoff teilweise Spektren, die auf bevorzugtes Vorhandensein von α-FeOOH hinweisen (Abb. 56). Dies könnte durch eine beschleunigte Korrosion des Eisensubstrates durch - von der Darstellung des $Fe(OH)_2$ stammendes - Sulfat bedingt sein; siehe auch den Abschnitt über atmosphärische Korrosion. Die Linien im OH-Streckbereich der Ramanspektren wurden durch die Oxidation mit Sauerstoff ausgelöscht oder zumindest um Größenordnungen abgeschwächt.

Eine andere Möglichkeit der $Fe(OH)_2$-Darstellung wurde in Anlehnung an die in einem früheren Kapitel beschriebenen Versuche mit massivem Reineisen in 1 M KOH-Lösung gewählt. Durch mehrmaliges Zyklieren des Elektrodenpotentials wurde eine größere Menge δ-FeOOH gebildet, die in einer folgenden potentiodynamischen Reduktion bis ca. $-1.1\ V_{SCE}$ zu $Fe(OH)_2$ reduziert wurde. Nach dem Trocknen der Elektrodenoberfläche im Stickstoffstrom konnten dann

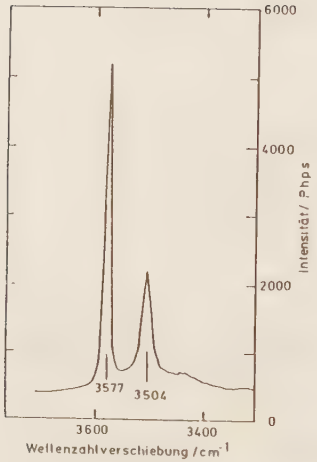


Abb. 54: Wie Abb. 52/53; andere $Fe(OH)_2$-Probe.

jeweils Spektren mit einem zu hohen Wellenzahlverschiebungen steigenden Streulichtuntergrund gewonnen werden - ähnlich wie in Abb. 50 dargestellt, jedoch ohne jegliche Struktur. Im Wellenzahlbereich zwischen 3400 und 3600 cm^{-1} (OH-Streckfrequenzen) wiesen auch diese Proben Ramanlinien auf, die durch Oxidation mit gasförmigem Sauerstoff gelöscht wurden. Unterhalb von 2000 cm^{-1} zeigte das Ramanspektrum nach der Sauerstoffspülung das Vorhandensein von $Fe(OH)_3$ bzw. amorphem FeOOH an, wie es bei den durch Fällung und Trocknung auf Platinsubstraten gewonnenen $Fe(OH)_2$-Proben der Fall war (siehe Abb. 55). Allerdings wurden in Einzelfällen auch Substanzgemenge mit Fe_3O_4 gefunden, was in Abb. 57 gezeigt ist. Die Form und Mittenlage der Hauptlinie bei 682 cm^{-1}

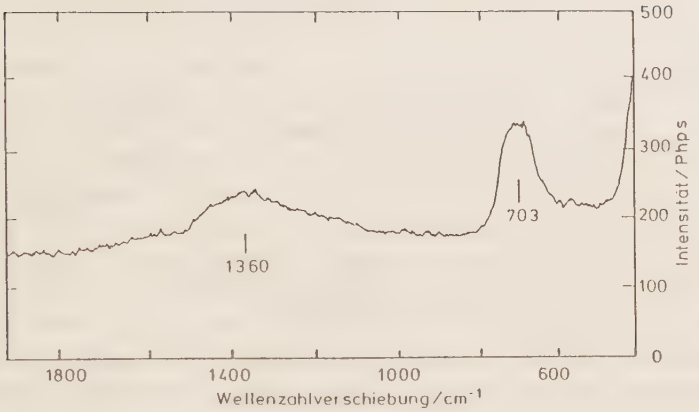


Abb. 55:
Ramanspektrum; gefälltes $Fe(OH)_2$ auf Platin, im Sauerstoffstrom aufoxidiert. $Fe(OH)_3$ bzw. amorphes FeOOH.

und die drei Strukturen bei niedrigeren Frequenzen sprechen in dem hier vorliegenden Fall für Magnetit als hauptsächlichen Konstituenten der oxidierten $Fe(OH)_2$-Schicht. Die scharfe Linie bei 1060 cm^{-1} kann durch das Vorhandensein von O_2^- erklärt werden /155, 156/ und konnte auf vielen der Proben nachgewiesen werden, die durch Sauerstoffoxidation einer $Fe(OH)_2$-Schicht auf massivem Eisen gewonnen wurden. Sie blieb auch nach anschließendem Spülen der elektrochemischen Zelle mit gasförmigem Stickstoff erhalten.

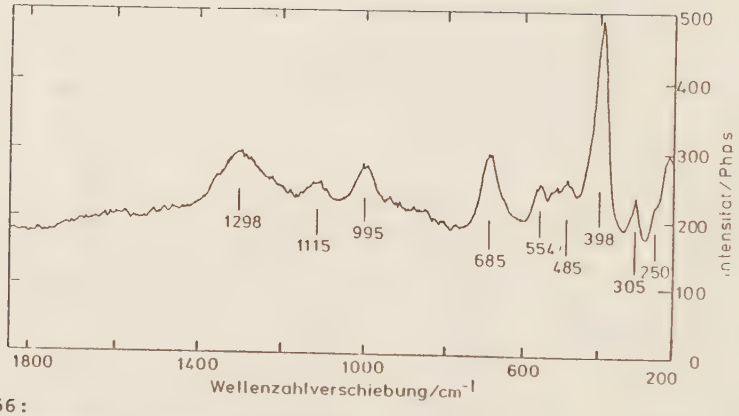


Abb. 56:

Ramanspektrum; gefälltes $Fe(OH)_2$ auf Eisen, im Sauerstoffstrom aufoxidiert. α-FeOOH, evtl. durch Sulfatkorrosion des Eisensubstrates.

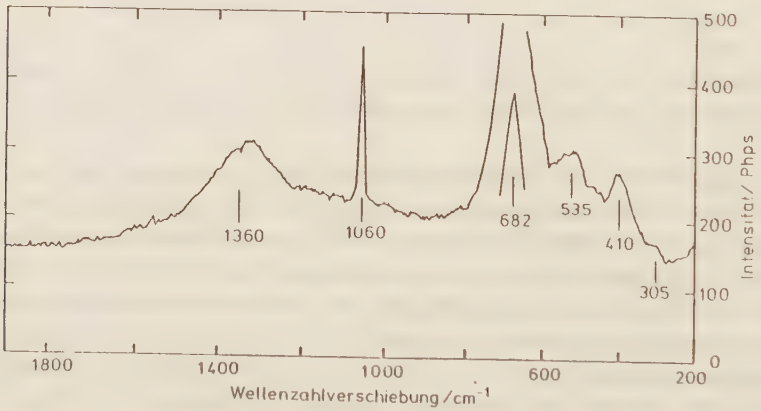


Abb. 57:

Ramanspektrum; $Fe(OH)_2$ durch Reduktion von δ-FeOOH, im Sauerstoffstrom aufoxidiert; Fe_3O_4 und hydratisierte Substanz. 1060 cm^{-1}: O_2^-.

E PHASENUMWANDLUNGEN IN ISOLIERTEN ROSTSCHICHTEN

1. Präparation und elektrochemische Behandlung

Im Rahmen der Messungen, über die in diesem Kapitel berichtet wird, wurden Informationen über die Vorgänge gesammelt, die unter dem Oberbegriff "atmosphärische Korrosion" zu behandeln sind. Hierzu wurde metallisches Eisen unter Bedingungen, die denen der atmosphärischen Korrosion vergleichbar sind, in Rost umgewandelt. Im Anschluß daran wurden die durch potentiodynamische Behandlung des Rostes im Elektrolyten hervorgerufenen Phasenumwandlungen untersucht. Um eine Beteiligung des Substrates an den hierbei auftretenden Reaktionen auszuschließen - was bei der Verwendung von Rostschichten auf der Oberfläche massiver Eisenelektroden unvermeidlich wäre - wurde Gold als Trägermaterial benutzt. Eisenschichten mit 1 - 2 µm Dicke wurden elektrochemisch aus einer 0.4 M Lösung einer zweiwertigen Eisenverbindung (in diesem Fall $(NH_4)_2\,Fe(SO_4)_2$ bei einem pH-Wert von 6 - 7) auf Goldelektroden abgeschieden. Die so hergestellten Proben wurden in den Gasraum einer Glaszelle gebracht, die eine 0.5 M Kochsalzlösung zur Einstellung einer gesättigten Luftfeuchtigkeit enthielt. Ein beschleunigtes Durchrosten der Eisenschichten wurde erreicht, indem so viel Schwefeldioxid zugesetzt wurde, daß sich im Gasraum der Zelle eine Konzentration von ca. 0.5% SO_2 ergab. Die hier beschriebene Methode zur Untersuchung der atmosphärischen Korrosion wurde bereits an anderer Stelle eingesetzt /15/, und über die korrosionsbeschleunigende Wirkung des Schwefeldioxids wurde schon von Vernon berichtet /65/.

Das Durchrosten der Eisenschichten im Gasraum der Zelle nahm mehrere Tage in Anspruch, während derer ramanspektroskopische Messungen gemacht wurden. Hierdurch war es möglich, mehrere Teilphasen des Rostens zu unterscheiden, in denen unterschiedliche Substanzen vorherrschten. Nach Abschluß des Rostens - der sich an

einem stabil bleibenden äußeren Erscheinungsbild und nicht weiter veränderten Ramanspektren erkennen ließ - wurden die Proben in einen wässrigen Elektrolyten (0.2 M Na_2SO_4) eingebracht und potentiodynamisch reduziert. Die so hervorgerufenen Umwandlungen der in der Rostschicht enthaltenen Substanzen wurden durch Aufnahme weiterer Ramanspektren in-situ verfolgt.

Ausgehend von verschiedenen während der Reduktion erreichten Zwischenstufen wurde anodisch polarisiert, um festzustellen, ob reduzierte Anteile der Rostschichten auf diese Weise reoxidiert werden können. Ebenso wurde untersucht, ob der bei der Reduktion letztlich erhaltene Magnetit durch Luftexposition zur Oxidationsstufe +3 aufoxidiert wird, wie es dem Modell der atmosphärischen Korrosion nach Evans entspricht /11/. Die reduzierten Rostschichten wurden hierzu aus dem Elektrolyten entfernt, mit bidestilliertem Wasser abgespült und längere Zeit - zum Teil mehrere Wochen - in Raumluft gelagert. Anschließend wurden von diesen Schichten wiederum Ramanspektren aufgenommen.

2. Die Phase des Durchrostens

Vor dem Beginn des Rostens zeigten die auf den Goldträgern abgeschiedenen Eisenschichten eine graue Färbung. Sobald die Proben in den Gasraum der verwendeten Zelle eingebracht worden waren - und somit einer Atmosphäre mit gesättigter Luftfeuchtigkeit und 0.5% Schwefeldioxid ausgesetzt wurden - begann sich ihr äußeres Erscheinungsbild zu wandeln. Innerhalb weniger Stunden überzog sich die Oberfläche mit schwarzen Sprenkeln, die im Laufe der Zeit an Zahl und Größe zunahmen. Nach in der Regel weniger als 24 Stunden war die Oberfläche der Probe von einer geschlossenen schwarzen Schicht bedeckt.

In Abb. 58 sind Ramanspektren dargestellt, die während der ersten Stunden des Rostens einer derartigen Probe von Oberflächenstellen mit den beschriebenen schwarzen Sprenkeln aufgenommen wurden, und zwar die mit a und b gekennzeichneten Kurven. Die Linie bei 988 cm^{-1} kann dem Sulfat zugeschrieben werden, dessen intensivste Ramanlinie bei 985 cm^{-1} gemessen wurde /157/, siehe auch die in einem Sulfatelektrolyten aufgenommenen Spektren in den Abbildungen 61 - 67. Eine mögliche Erklärung für das Vorhandensein von Sulfat könnte durch katalytische Oxidation von adsorbiertem SO_2 entstandenes SO_3 sein, das durch Wasseraufnahme Schwefelsäure bildet und mit metallischem Eisen zu Eisen(II)-Sulfat reagiert. Die Struktur um 694 Wellenzahlen zeigt das Vorhandensein von $Fe(OH)_3$ - des dreiwertigen Hydroxids des Eisens - bzw. amorphem FeOOH an (nichtstöchiometrisches $FeO_x(OH)_{3-2x}$; $x < 1$). Hinweise auf Sulfatanteile in atmosphärischen Rostschichten wurden bereits von Evans /11/ und Mayne /66/ gegeben.

Das Spektrum c in Abb. 58 wurde nach Ablauf von 24 Stunden von der nun gleichmäßig schwarzen Probenoberfläche aufgenommen. Wie anhand der Struktur bei 701 cm^{-1} zu erkennen ist, liegt bevorzugt $Fe(OH)_3$ bzw. amorphes FeOOH vor. Zusätzlich hierzu haben sich Schichtanteile kristalliner Modifikationen des FeOOH gebildet.

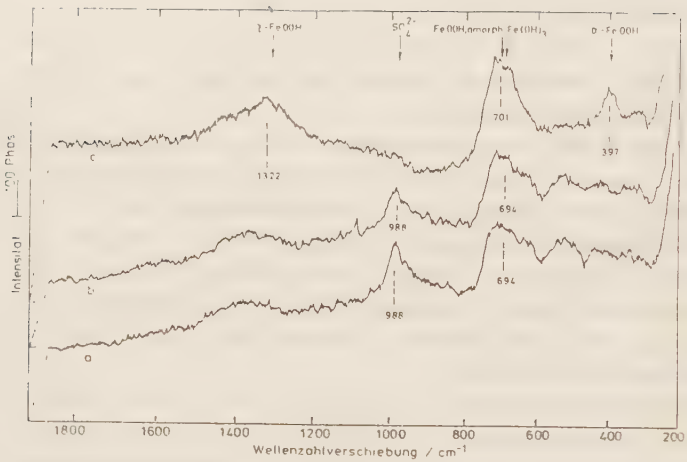


Abb. 58:
Ramanspektren; a, b: erste Phase des Rostens (Sulfatnester); erste Stunden. c: Übergang zur zweiten Phase des Rostens (Wasserverlust; Kristallisation); 1 Tag.

Die Linie bei 397 cm^{-1} repräsentiert die intensivste Ramanlinie des α-FeOOH, während bei 1322 cm^{-1} das Wachstum der stärksten γ-FeOOH-Linie beobachtet werden kann. Die in den Spektren a und b erkennbare Sulfatlinie bei 988 cm^{-1} fehlt, so daß davon ausgegangen werden muß, daß sich innerhalb der Eindringtiefe des Laserstrahles in die Rostschicht im wesentlichen kein Sulfat mehr befindet. Eine Erklärung hierfür ist in der von Evans /11/ und Mayne /66/ ausgesprochenen Annahme zu finden, daß das während der ersten Phasen des Rostens gebildete Sulfat sich in die Poren der Rostschicht zurückgezogen hat. Es wandert gemeinsam mit der Phasengrenze zwischen metallischem Eisen und Rost in die Tiefe der Probe.
Ausgehend von dem nun erreichten Zustand entwickelten die Rost-

schichten sich weiter. Es lief eine Phasenumwandlung ab, in deren Verlauf weiteres kristallines FeOOH gebildet wurde. Dies äußerte sich im Erscheinungsbild der Proben durch das Auftauchen eines gelbbraunen bis rotbraunen Flecks in der Nähe der Probenmitte, der sich während einiger Tage ausbreitete, bis er den Probenrand erreichte. Abb. 59 zeigt Spektren, die nach drei Tagen der Rostung von dem zentralen Fleck (Kurve d) und dem noch vorhandenen umgebenden Gebiet schwarzer Färbung aufgenommen wurden (Kurve e). Während das Spektrum der randnahen Probenstellen dem von $Fe(OH)_3$ bzw. amorphem FeOOH entspricht, überwiegen im zentralen Fleck eindeutig die kristallinen Modifikationen α- und γ-FeOOH.

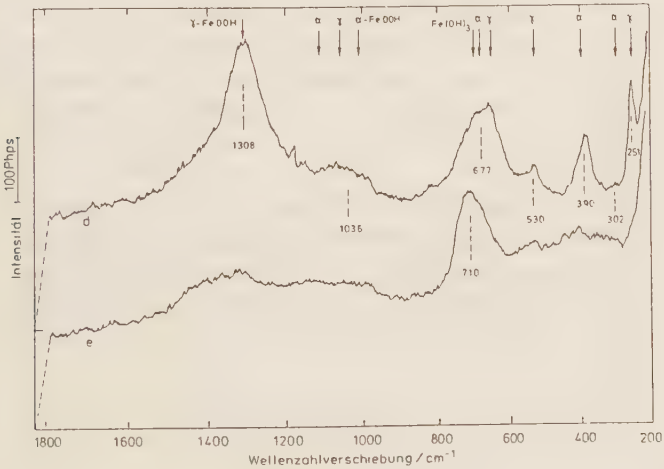


Abb. 59:
Ramanspektren; 3 Tage. d: Probenmitte, 2. Phase abgeschlossen; e: Probenrand, noch nicht kristallisiert.

Wie anhand der Linienintensitäten in Spektrum d ersichtlich ist, überwiegt bei der hier vorliegenden Probe das γ-FeOOH; allerdings wurden von Probe zu Probe unterschiedliche Mengenverhältnisse festgestellt. Die Struktur bei 677 cm^{-1} läßt anhand ihrer Intensität und Breite vermuten, daß neben α- und γ-FeOOH (die auch zu ihr beitragen) noch Reste von $Fe(OH)_3$ bzw. amorphem FeOOH vorhanden sind.

Spektren, die vom Zentralbereich einer anderen Probe aufgenommen wurden, sind in Abb. 60 gezeigt. Hier ist das Mengenverhältnis von α- und γ-FeOOH ausgeglichener als es bei der zuvor diskutierten Probe der Fall war. Weiterhin ist der relative Anteil des amorphen Materiales größer, was an Intensität und Lage der breiten Struktur bei 686 bzw. 687 cm^{-1} deutlich wird.

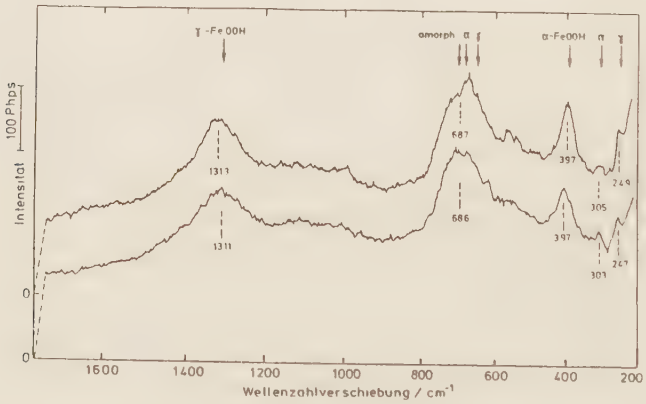


Abb. 60:
Ramanspektren; 3 Tage. Mittennahe Stellen einer anderen Probe; mehr amorphes Material als bei der Probe von Abb. 59.

Hatte sich der zentrale Fleck bis an den Rand der Probe ausgebreitet, so war auch dort die Umwandlung in überwiegend kristallines FeOOH abgeschlossen - was sich in den dort aufgenommenen Ramanspektren ausdrückte. Es kann vermutet werden, daß die chronologische Abfolge der beobachteten Phasenumwandlung des Rostes in den geometrischen Eigenschaften der verwendeten Eisenschichten begründet ist. Aufgrund der bei der elektrochemischen Abscheidung des Eisens auf den Goldträgern auftretenden Inhomogenität der Stromdichteverteilung wiesen die aufgebrachten Schichten eine ortsabhängige Dickenverteilung auf. Im Zentralbereich lag ein Minimum der Schichtdicke vor, die sich zum Probenrand hin vergrößerte. Es liegt offensichtlich eine Korrelation zwischen der anfänglich vorhandenen Schichtdicke des Eisens und dem Zeitpunkt vor, an dem die Umwandlung der oberflächennahen Bereiche in kristallines FeOOH abgeschlossen ist. Das legt die Vermutung nahe, daß nach der anfänglichen Bildung von $Fe(OH)_3$ eine Phasengrenze die Probe von innen nach außen durchläuft und die Oberfläche zunächst dort erreicht, wo die geringste Schichtdicke vorliegt.
Durch Austausch von jeweils zwei Hydroxidionen gegen ein zweifach negativ geladenes Sauerstoffion bildet sich amorphes FeOOH. Nach Abschluß der Wasserabspaltung liegt dann kristallines FeOOH vor. Die hiermit verbundene fortschreitende Phasengrenze erreicht die Oberfläche dort später, wo die Schichtdicke größer ist.

3. Umwandlungen der durchgerosteten Schichten

Nach fünf bis zehn Tagen erreichten die Rostschichten einen stabilen Endzustand, der durch ein Gemenge aus α-FeOOH, γ-FeOOH und $Fe(OH)_3$ bzw. amorphem FeOOH repräsentiert wurde. Sie wurden bei +0.4 V_{SCE} in eine 0.2 M Lösung von Natriumsulfat eingebracht, um die Reduzibilität der unterschiedlichen Schichtkonstituenten zu untersuchen. Abb. 61 zeigt das in-situ-Spektrum einer Rostschicht im Elektrolyten nach einer 24-stündigen Polarisierung bei dem erwähnten Potential. Hier (und bis ca. 0 V_{SCE}) zeigten die Schichten keine im Ramanspektrum erkennbaren Veränderungen. Wie

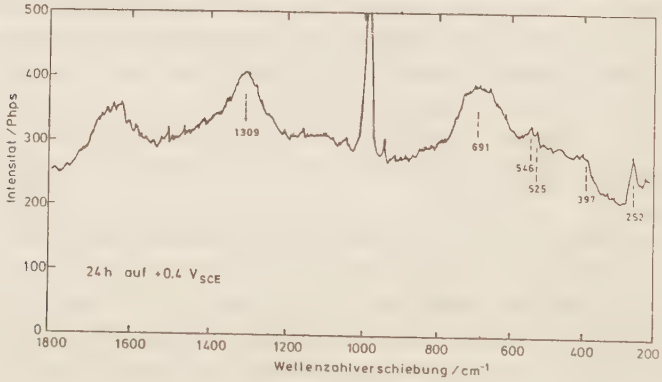


Abb. 61:
Ramanspektrum einer durchgerosteten Probe; in-situ (0.2 M Na_2SO_4). 1 Tag gehalten bei +0.4 V_{SCE}: Rostkonstituenten stabil.

anhand der Intensitäten der für γ-FeOOH spezifischen Linien bei 1309 cm^{-1} und 252 cm^{-1} erkennbar ist, überwiegt diese Substanz in der hier gezeigten Schicht das nur gering vertretene α-FeOOH (397 cm^{-1}). Neben den beiden kristallinen FeOOH-Modifikationen ist

eine beträchtliche Menge amorphen Materiales vorhanden, was durch die starke Struktur bei 691 cm^{-1} belegt wird. Aus dem Elektrolyten stammen ein Teil des Streulichtuntergrundes, die Biegeschwingung des Wassermoleküls bei 1640 cm^{-1} und die intensive Sulfatlinie bei 985 cm^{-1} /157/.

Wurde bei Potentialen negativer als 0 V_{SCE} polarisiert, war kathodischer Stromfluß zu verzeichnen. Die hierdurch angezeigte Reduktion bezog sich jedoch nicht auf die kristallinen FeOOH-Modifikationen, wie in dem in Abb. 62 gezeigten Spektrum deutlich wird, das nach zweistündiger Polarisierung bei -0.3 V_{SCE} aufgenommen wurde. Die Ramanlinien des γ-FeOOH (252 cm^{-1}, 1304 cm^{-1}) und die des α-FeOOH (307 cm^{-1}, 397 cm^{-1}) treten im Gegenteil deutlicher hervor, während die Struktur zwischen 600 und 750 Wellenzahlen geschwächt erscheint und bei leicht verringerter Wellenzahl auftritt. Diese Tendenz setzt sich fort in dem nach 24-stündiger Polarisierung bei -0.3 V_{SCE} aufgenommenen Spektrum,

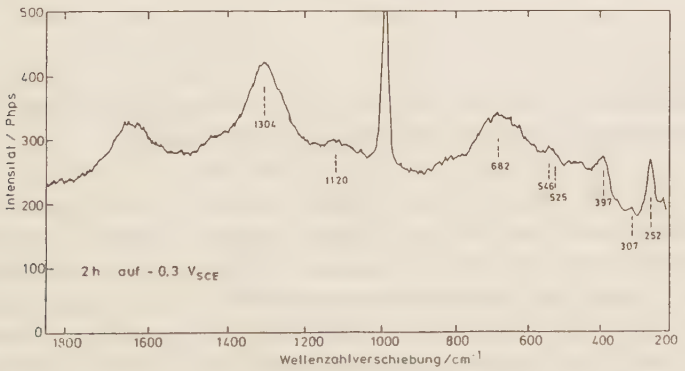


Abb. 62:
Ramanspektrum; 2 h bei -0.3 V_{SCE}. Anteil des amorphen Materiales schwindet.

das in Abb. 63 zu sehen ist. Die Struktur bei 674 cm^{-1} kann nun weitgehend auf Ramanlinien des α- und γ-FeOOH bei 680 cm^{-1} und 654 cm^{-1} zurückgeführt werden. Somit ist bei diesem Potential amorphes FeOOH reduziert worden.

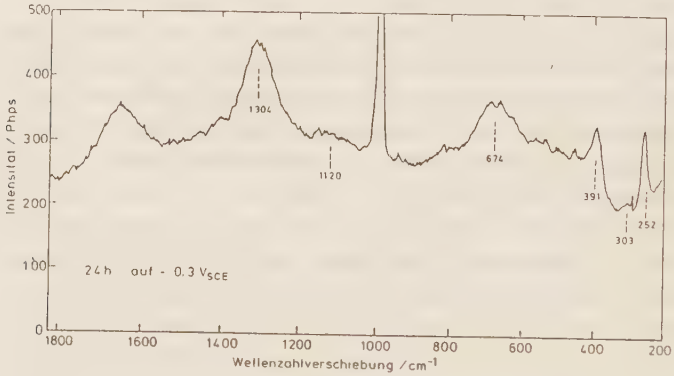


Abb. 63:
Ramanspektrum; 1 Tag bei -0.3 V_{SCE}. Tendenz aus Abb. 62 fortgesetzt, weitgehend kristalline FeOOH-Modifikationen.

Offensichtlich unterlag die Ramanintensität der kristallinen FeOOH-Modifikationen jedoch einer Zunahme. Hierfür erscheinen zwei Erklärungen denkbar. Einerseits könnten die Kristallite des α- und γ-FeOOH auf Kosten des amorphen Materiales gewachsen sein, so daß das amorphe Material nicht nur aufgrund der Reduktion verschwand. Als Hinweis hierauf kann die Tatsache verstanden werden, daß keine Ramanlinie des Magnetits erschien; allerdings könnten geringe Mengen Magnetit in der breiten Struktur um 674 cm^{-1} vertreten sein, oder das Produkt der Reduktion des amorphen FeOOH ist bevorzugt in Lösung gehendes zweiwertiges Eisen.

Andererseits ist es möglich, daß das amorphe Material an der Oberfläche der Rostschicht angereichert war und das Spektrum der darunter liegenden kristallinen Modifikationen maskierte. Diese tiefer liegenden Schichten kamen durch Reduktion des amorphen Materiales an die Oberfläche und tragen nun entsprechend stärker zum Ramanspektrum bei.

Wurde bei negativerem Potential polarisiert, blieb das α-FeOOH zunächst stabil. Die γ-Modifikation jedoch wurde reduziert, was an der Abnahme (Abb. 64: 2 Stunden auf -0.5 V_{SCE}) und dem völligen Verschwinden (Abb. 65: 48 Stunden auf -0.5 V_{SCE}) der für sie spezifischen Linien bei 1304 cm^{-1} und 252 cm^{-1} (Abb. 63) erkennbar ist. Das Produkt der Reduktion war Magnetit, dessen Ramanlinien bei 675 cm^{-1} und 551 cm^{-1} herauswuchsen und in Abb. 65 klar hervortreten. Wie anhand des Ramanspektrums in Abb. 65 zu sehen ist, nahm die Intensität der α-FeOOH-Linien bei 303 cm^{-1} und 393 cm^{-1} parallel zur γ-FeOOH-Reduktion zu. Weitere Linien des α-FeOOH bei 481 cm^{-1}, 1110 cm^{-1} und 1288 cm^{-1} werden nun

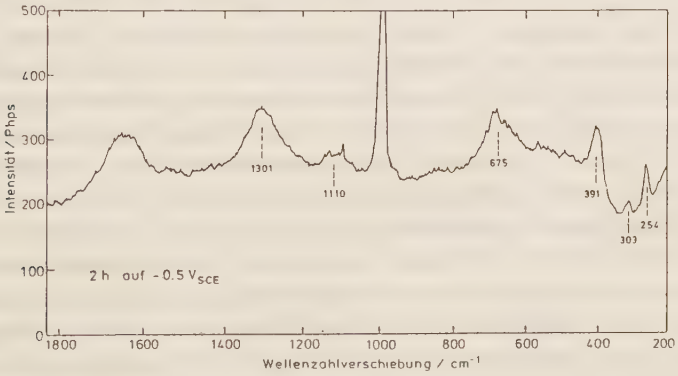


Abb. 64:
Ramanspektrum; 2 h bei -0.5 V_{SCE}. γ-FeOOH wird reduziert.

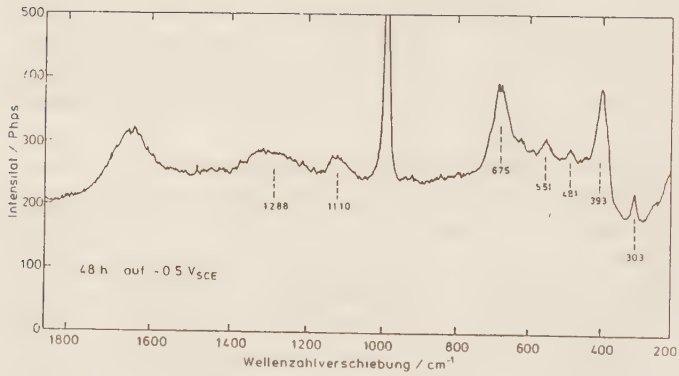


Abb. 65:
Ramanspektrum; 2 Tage bei -0.5 V_{SCE}. Produkt der γ-FeOOH-Reduktion ist Fe_3O_4 (551 cm^{-1}, 675 cm^{-1}). α-FeOOH erscheint vermehrt.

deutlicher erkennbar. Dies legt den Schluß nahe, daß es einen Konkurrenzvorgang zur Magnetitbildung gibt, bei dem γ-FeOOH in α-FeOOH überführt wird. Möglicherweise wachsen α-FeOOH-Kristallite bei der Reduktion angrenzender γ-FeOOH-Kristallite zu Magnetit. Schon Feitknecht beobachtete die Umwandlung von γ-FeOOH in α-FeOOH speziell in sulfathaltiger Lösung /144/.
Bei Polarisierung negativer als ca. -0.6 V_{SCE} war auch α-FeOOH nicht mehr stabil. Es wurde reduziert, ersichtlich anhand der Intensitätsverringerung seiner Ramanlinien. In Abb. 66 ist ein Ramanspektrum dargestellt, das nach 24 Stunden Polarisierung bei -0.725 V_{SCE} aufgenommen wurde; die Situation nach weiteren 24 Stunden bei diesem Potential stellt sich in Abb. 67 dar. Der Streulichtuntergrund ist stark abgesenkt, und die dem α-FeOOH zugehörigen Linien sind nur noch schwach erkennbar. Die durch die Reduktion des α-FeOOH hervorgerufenen Auswirkungen auf die magne-

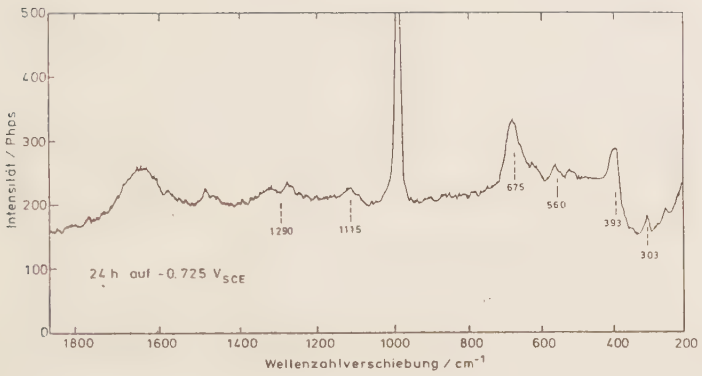


Abb. 66:
Ramanspektrum; 1 Tag bei -0.725 V_{SCE}. α-FeOOH wird reduziert.

titspezifischen Strukturen im Ramanspektrum waren von Probe zu Probe unterschiedlich. Teilweise stellte sich eine deutlich erkennbare Intensitätserhöhung dieser Strukturen ein, was zumindest die Möglichkeit der Reduktion des α-FeOOH zu Fe_3O_4 anzeigt. In dem hier vorliegenden Fall ist dies nicht zu beobachten. Die Intensitätserhöhung der Magnetitlinie bei 675 cm^{-1} ist nur schwach. Es kann davon ausgegangen werden, daß ein beträchtlicher Anteil des vorhandenen α-FeOOH zu in Lösung gehendem zweiwertigem Eisen reduziert wurde.
Dies ist eventuell verständlich, da auch der Magnetit sich bei dem hier betrachteten Potential nicht mehr weit von der Grenze seiner Stabilität befindet. Im Potentialbereich zwischen -0.8 V_{SCE} und -0.9 V_{SCE} begann in der Regel auch seine Reduktion. Allerdings wurde auch bei stärker negativen Potentialen nie eine vollständige Auflösung beobachtet. Reste von Magnetit (und α-FeOOH) blieben grundsätzlich auf den Goldträgern erhalten und

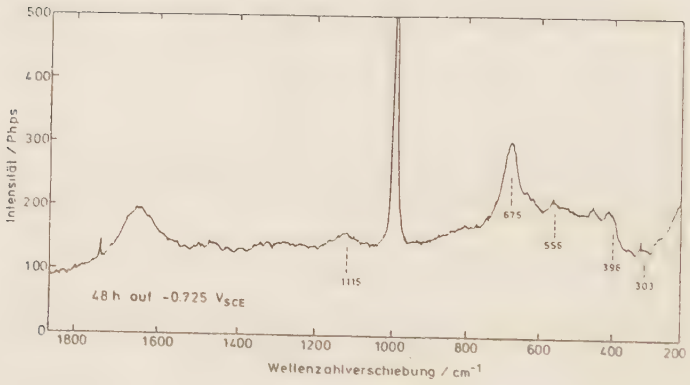


Abb. 67:
Ramanspektrum; 2 Tage bei -0.725 V_{SCE}. Produkt der α-FeOOH-Reduktion ist Fe_3O_4 bzw. gelöstes Fe(II). Irreduzibles α-FeOOH verbleibt.

widerstanden der Reduktion. Stellenweise traten auch die blanken Goldträger zutage.

Es wurde auch untersucht, ob durch Abbruch der Reduktion und anschließende anodische Polarisierung Ramanspektren zu erhalten sind, die auf eine Reoxidation reduzierter Schichtbestandteile hinweisen. Geschah dieser Abbruch bei Potentialen, an denen Magnetit bzw. ein Gemenge aus Magnetit und α-FeOOH vorlag, war niemals eine Änderung im Ramanspektrum zu beobachten, wenn anschließend bei +0.4 V_{SCE} polarisiert wurde - auch nicht nach Tagen bzw. Wochen bei diesem Potential. Eine Reoxidation des Magnetits - zumindest im Elektrolyten - zu FeOOH kann somit ausgeschlossen werden.

Wurde die Reduktion allerdings bei Potentialen abgebrochen, bei

denen das amorphe FeOOH reduziert wurde und die Reduktion des γ-FeOOH begann (um -0.4 V_{SCE}), so ergaben sich bei einer folgenden anodischen Polarisierung teilweise Änderungen im Ramanspektrum, die auf eine schwache Vermehrung des $Fe(OH)_3$ bzw. amorphen FeOOH schließen lassen. Dies läßt vermuten, daß die Reduktion des amorphen FeOOH und des γ-FeOOH über das $Fe(OH)_2$ als Zwischenzustand abläuft, wie es von Stratmann und Mitarbeitern /15/ vorgeschlagen wurde:

$$\gamma\text{-FeOOH} + H^+ + e^- \rightarrow Fe(OH)_2$$

$$2\ \gamma\text{-FeOOH} + Fe(OH)_2 \rightarrow Fe_3O_4 + 2\ H_2O$$

Während der hier betrachteten Phase der Reduktion ist also mit dem Vorhandensein einer $Fe(OH)_2$-Schicht auf der Oberfläche der Kristallite aus γ-FeOOH zu rechnen. Unter der Voraussetzung, daß eine mikrokristalline Struktur vorliegt, stellt das $Fe(OH)_2$ einen nennenswerten Anteil des Schichtmateriales dar. Offensichtlich kann dieses $Fe(OH)_2$ bei einer anodischen Polarisierung (ausgehend von Potentialen um -0.4 V_{SCE}) zu $Fe(OH)_3$ oder amorphem FeOOH aufoxidiert werden, was sich bei einem großen Oberfläche/Volumen-Verhältnis der beteiligten γ-FeOOH-Kristallite im Ramanspektrum bemerkbar macht.

Von weiterem Interesse ist die Frage, ob die Reduktion des FeOOH zu Magnetit durch Luftexposition rückgängig gemacht wird, da das Modell der atmosphärischen Korrosion nach Evans /11/ eine Oxidation des Magnetits durch Luftsauerstoff voraussetzt. Um eine Klärung dieser Frage zu versuchen, wurden reduzierte Rostschichten - bestehend aus einem Gemenge von Magnetit und unreduziertem α-FeOOH - mit bidestilliertem Wasser abgespült und jeweils mehrere Wochen der Raumluft ausgesetzt. Anhand der Ramanspektren wurde keine neuerliche Bildung von amorphem oder γ-FeOOH oder $Fe(OH)_3$ beobachtet. Eine minimale Vermehrung des α-FeOOH-Anteiles der reduzierten Rostschichten kann nicht ganz ausgeschlossen werden, jedoch wurde keine deutlich erkennbare Zunahme festgestellt.

4. Luftoxidation des Eisens

In diesem letzten Abschnitt des Kapitels über die atmosphärische Korrosion des Eisens soll die Oxidation der Oberfläche massiver Eisenproben behandelt werden, die durch eine Exposition in Raumluft normaler Luftfeuchtigkeit bzw. Sauerstoff hervorgerufen wird. Hierzu wurden Reineisenzylinder verwendet, deren Oberfläche bis zum Erreichen eines spiegelnden Erscheinungsbildes naß poliert bzw. geläppt wurde (siehe auch Abschnitt IV.C.1). Eventuell vorhandene Oxidationsprodukte wurden im Potentialbereich der Wasserstoffentwicklung im Elektrolyten reduziert. Nach anschließender Entfernung des Elektrolyten, Spülen der Probe mit bidestilliertem Wasser und Trocknen im Stickstoffstrom konnten Spektren aufgenommen werden, die einen strukturlosen Untergrund geringer Intensität aufwiesen. Dies ist als Spektrum a in Abb. 68 dargestellt; vergleiche auch die Spektren a in Abb. 31 und a in Abb. 41.

Wurde der Gasraum der verwendeten Zelle nicht mehr mit Stickstoff gespült, sondern mit Luft bzw. Sauerstoff, so ergaben sich Spektren wie die mit b und c bezeichneten Kurven in Abb. 68. Spektrum b wurde von einer spiegelnd polierten Oberfläche gewonnen, Spektrum c von einer Oberfläche mit vorhandenen Rauhigkeiten, deren Vorhandensein sich in einer Erhöhung der elastisch gestreuten Lichtintensität bemerkbar macht. Das Ausmaß der Rauhigkeit ist auch anhand der weiterreichenden Rayleighflanke in Spektrum c erkennbar.

Ramanspektren, die von Proben bzw. Oberflächenstellen geringer Rauhigkeit erhalten wurden, zeigten in der Regel keine deutlichen Strukturen, die einem Oxidationsprodukt zugeordnet werden können. Proben erhöhter Rauhigkeit dagegen ergaben Spektren, die auf vorhandenen Magnetit schließen lassen - wie dies aus der Linie bei 678 cm^{-1} in Spektrum c ersichtlich ist. Die Ramanlinie bei 1556 cm^{-1} stammt nicht von der Probenoberfläche; sie konnte auch

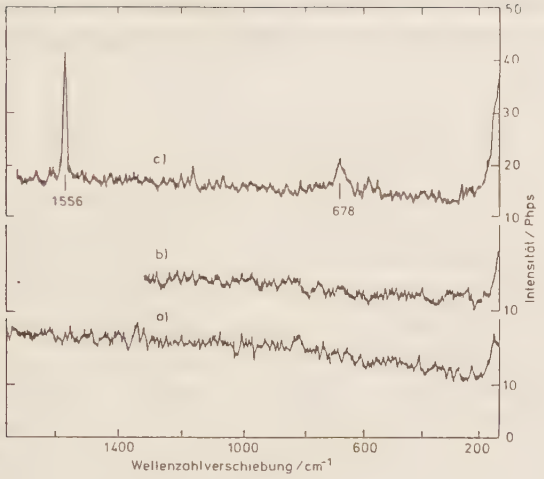


Abb. 68:
Ramanspektren; a: Eisen, poliert und reduziert, unter Stickstoff. b, c: nach Sauerstoffexposition (keine gesättigte Feuchte, Raumtemperatur); b: polierte Oberfläche; c: angerauhte Oberfläche (dünne Fe_3O_4-Schicht).

nach dem Entfernen der Probe gemessen werden. Somit ist sie durch Streuung an Gasmolekülen bedingt in Übereinstimmung mit der von Rasetti /158/ gefundenen Wellenzahlverschiebung für Ramanstreuung an gasförmigem Sauerstoff.
In Anbetracht der verwendeten Laserleistung von ca. 100 mW und der in Abschnitt IV.C.3 erfolgten Abschätzung der Relation zwischen der Dicke einer Magnetitschicht und der resultierenden Intensität der magnetitspezifischen Ramanlinie (bei 678 cm^{-1} in Spektrum c) entspricht die hier gefundene Intensität einer Schichtdicke von wenigen nm. Das Fehlen erkennbarer Strukturen in

den Ramanspektren spiegelnd polierter Eisenoberflächen (b) spricht für eine Schichtdicke von einem nm oder weniger; eventuell liegt hier nur eine Monolage von adsorbiertem Sauerstoff vor.

V DISKUSSION

A MESSUNGEN IN KOH-LÖSUNG

Es wurde gezeigt, daß die in 1 M KOH-Lösung durch potentiodynamische Oxidation einer polierten Eisenprobe mit 1 mV/s gebildete dreiwertige Oberflächenschicht aus δ-FeOOH besteht (Abb. 14, 19, 24, 26, 27). Die Bildung des δ-FeOOH erfolgt in der Oxidationswelle III, seine Reduktion in Welle IV. Dies ist aus Beobachtungen der Ramanintensität bei 674 cm^{-1} zu entnehmen, die parallel zur Aufnahme der Stromdichten durch die Eisenprobe gemacht wurden (Abb. 21, 22). In der Literatur wird der Oxidationswelle II wahlweise die Bildung von $Fe(OH)_2$ oder Fe_3O_4 zugeordnet. Fe_3O_4 kann ausgeschlossen werden, da von der hier gebildeten Schicht kein Ramanspektrum gewonnen werden konnte. Es kann somit gefolgert werden, daß die in Oxidationswelle II erhaltene Substanz $Fe(OH)_2$ darstellt, da die Bildung des δ-FeOOH schon oft von $Fe(OH)_2$ ausgehend beobachtet wurde /122, 123, 135, 141, 142/. Auch die gefundenen Kristallstrukturen lassen dies vermuten (/141/: $Fe(OH)_2$ hat eine CdJ_2-Struktur, δ-FeOOH eine deformierte CdJ_2-Struktur). Die Bildung von $Fe(OH)_2$ durch potentiodynamische Behandlung von Eisen in 5 M KOH-Lösung wurde außerdem mittels Infrarotspektroskopie von Neugebauer, Nauer, Brinda-Konopik und Gidaly /146/ belegt, ebenso in 1 M KOH /159/. Durch fortgesetztes Zyklieren des Probenpotentials ließ sich eine Zunahme der in Oxidationswelle III umgesetzten Ladungsmenge erreichen, gleichbedeutend mit einer verstärkten δ-FeOOH-Bildung, was sich auch in den erhaltenen Ramanspektren manifestierte. Die Zunahme des Ladungsumsatzes wurde bereits einmal als "Aktivierung" der Oberfläche interpretiert /126/, jedoch erscheint es nach den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit wahrscheinlicher, daß das durch Reduktion des δ-FeOOH in Welle IV gebildete $Fe(OH)_2$ in Welle V nicht vollständig reduziert wird und im Laufe der nächsten anodischen

Oxidation - gemeinsam mit neu gebildetem $Fe(OH)_2$ - zu δ-FeOOH aufoxidiert wird. Dies führt zu einer Materialanhäufung, die durch eine verminderte Reduzibilität gegeben ist; schon Fantgof und Liskanskii /135/ fanden für durch Reduktion aus δ-FeOOH gebildetes $Fe(OH)_2$ eine schlechtere Reduzibilität als für frisch gebildetes $Fe(OH)_2$.

Als weiteres Argument für die hier vorgenommene Interpretation dient die Tatsache, daß die beobachtete Zunahme des Ladungsumsatzes in der Bildung und Reduktion des δ-FeOOH von erheblich größerem Umfang war, wenn statt - 1.3 V_{SCE} als kathodischem Umkehrpotential der Zyklen (Abb. 13) ein positiveres Umkehrpotential gewählt wurde, z.B. -1.2 V_{SCE} (Abb. 15, 16). Hierdurch wurde die kathodische Reduktion abgebrochen, bevor nennenswerte Mengen des $Fe(OH)_2$ reduziert werden konnten, was die "Mitnahme" eines erheblich größeren Substanzumfanges in den jeweils nächsten Zyklus bewirkte. Das erklärt das bedeutend schnellere Wachstum der in den Stromwellen III und IV umgesetzten Ladungsmengen bei Wahl eines positiveren kathodischen Umkehrpotentials.

Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit entwickelten Vorstellungen zum Mechanismus der Zunahme des Ladungsumsatzes in den Stromwellen III und IV bei fortgesetztem Zyklieren sind in Abb. 69 zusammengefaßt dargestellt.

Während der späten Zyklen - d.h. nach der beobachteten Sättigung und darauf folgender Abnahme des Ladungsumsatzes (Abb. 16 - 18) - ergab die Ramanspektroskopie ein weitgehendes Fehlen des δ-FeOOH. Anstatt seiner wurde nun Fe_3O_4 gefunden.

Einen derartigen durch Zyklieren hervorgerufenen Übergang von δ-FeOOH zu Fe_3O_4 haben schon Silver und Lekas gefunden /123/, beschleunigt auftretend bei Zugabe von LiOH zur Elektrolytlösung /123, 127/. Die Bildung von Fe_3O_4 kann anhand der vorliegenden Messungen nicht definitiv erklärt werden; es können lediglich Annahmen gemacht werden. Als denkbar erscheint einerseits eine anodische Bildung, andererseits eine Bildung durch Reduktion des

δ-FeOOH. In Gegenwart von Restsauerstoff könnte $Fe(OH)_2$ zu grünem Rost reagiert haben, der bei weiterer langsamer Sauerstoffoxidation Fe_3O_4 bilden kann. Andererseits kann grüner Rost bei schneller Oxidation wiederum δ-FeOOH bilden /141/. Potentialhaltepunkte zwischen den Stromwellen II und III bei gleichzeitigem Sauerstoffzutritt würden die Bildung von grünem Rost und Magnetit begünstigen.

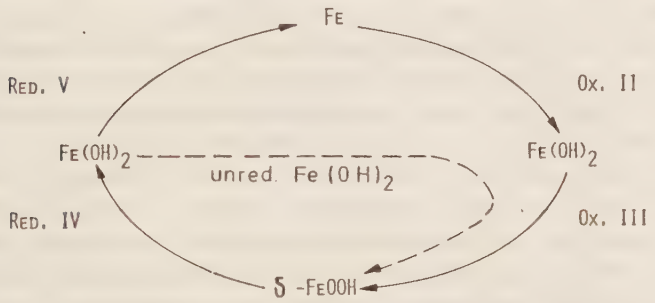


Abb. 69:
Mechanismus der Materialanhäufung durch Zyklieren des Potentials einer Eisenelektrode in 1 M KOH: $Fe(OH)_2$ bleibt teilweise unreduziert. Aufoxidation gemeinsam mit neu gebildetem $Fe(OH)_2$ ergibt eine Zunahme der δ-FeOOH-Menge mit der Anzahl der Zyklen.

Eine andere Möglichkeit der Magnetitbildung könnte bei beginnender Reduktion des FeOOH zu $Fe(OH)_2$ auftreten, indem $Fe(OH)_2$ mit noch vorhandenem FeOOH zu Fe_3O_4 reagiert /15/:

$$4\ FeOOH + 2\ Fe(OH)_2 \rightarrow 2\ Fe_3O_4 + 4\ H_2O$$

Eine direkte Bildung des Magnetits durch anodische Oxidation des metallischen Eisens erscheint unwahrscheinlich, da nicht einsichtig ist, warum ein solcher Vorgang nicht auch während der frühen

Zyklen abläuft. Als weiterer Hinweis darauf, daß die Magnetitbildung durch eine der hier vorgeschlagenen Reaktionen geschieht, kann die bedeutende Menge δ-FeOOH verstanden werden, die während der Zyklen mit Sättigung des Ladungsumsatzes vorliegt. Hiervon sind während der späten Zyklen allenfalls noch Spuren zu finden, was auf eine Magnetitbildung unter Verbrauch von $Fe(OH)_2$ bzw. δ-FeOOH schließen läßt.

Die bei hohen Potentialänderungsraten - z.B. 50 mV/s - gefundenen sekundären Schichten aus α-FeOOH (Abb. 29) dürften auf dem Umweg über die gelöste Phase gebildet worden sein, eventuell durch Bildung von gelöstem $Fe(OH)_3^-$ aus $Fe(OH)_2$ und Aufoxidation durch Restsauerstoff /139, 141/. Der Übergang der Oxidationsprodukte in die Lösung scheint aufgrund der bei hohen Potentialänderungsraten höheren auftretenden Stromdichten (Abb. 28) hier vermehrt möglich zu sein.

Um auch Ramanspektren sogenannter echter Passivschichten auf Eisen zu erhalten, deren Dicke bei pH 14 zu 5 bis 10 nm anzunehmen ist, wurden Eisenproben mit der maximal möglichen Geschwindigkeit anodisch oxidiert, die von der zur Verfügung stehenden elektrochemischen Ausstattung ermöglicht wurde. Die hierbei erhaltenen Spektren (Abb. 30, 31) lassen eine Zusammensetzung der Passivschicht annehmen, die durch $Fe(OH)_3$ oder ein hiergegen teilentwässertes amorphes Oxihydroxid ($FeO_x(OH)_{3-2x}$, $0 < x < 1$) gegeben ist. Langsamere Oxidationsgeschwindigkeiten erlauben offensichtlich eine weitere Entwässerung bis zur stöchiometrischen Zusammensetzung des kristallinen δ-FeOOH.

Die an Eisenelektroden in KOH-Lösung durchgeführte Reflexionsspektroskopie ergab einen durch die Bildung einer dreiwertigen Oberflächenschicht hervorgerufenen Reflektivitätsverlust mit einem Maximum bei 380 nm (≙ 3.2 - 3.3 eV), siehe die Abbildungen 32, 36, 37. Der Beitrag der Bildung einer zweiwertigen Schicht zum Reflektivitätsverlust einer Eisenoberfläche weist ein Maximum bei 290 nm auf (≙ 4.2 - 4.3 eV), siehe Abb. 38, 39.

Dies könnte als Information auf dem Weg zur Beantwortung der Frage dienen, warum im Rahmen der in diesem Abschnitt durchgeführten Messungen kein strukturiertes Ramanspektrum des $Fe(OH)_2$ gewonnen werden konnte. Nach der anodischen Bildung des $Fe(OH)_2$ wurde lediglich ein allgemein angehobener Streulichtuntergrund festgestellt - teilweise mit beginnendem Wachstum des δ-FeOOH-Signals (Abb. 26). Ebensowenig konnte ein strukturiertes Spektrum des $Fe(OH)_2$ nach der Reduktion des δ-FeOOH gewonnen werden (Abb. 19). Daraus ist zu schließen, daß eine bestimmte Menge einer Fe(II)-haltigen Oxidationsschicht kein strukturiertes Ramanspektrum ergibt, während eine vergleichbare Menge einer Fe(III)-haltigen Schicht ein erkennbares Ramansignal aufweist, das eine Wellenzahlzuordnung erlaubt. Liegt hingegen eine größere - durch Fällung produzierte - $Fe(OH)_2$-Menge vor, läßt sich ein Ramanspektrum gewinnen, das aus zwei breiten Linien bei 460 und 550 cm^{-1} besteht /99/.

Man kann hieraus den Schluß ziehen, daß im Falle des $Fe(OH)_2$ der Wirkungsquerschnitt für Ramanstreuung geringer ist als für die Fe(III)-haltigen Substanzen - zumindest wenn mit der Wellenlänge 514.5 nm angeregt wird. Dies ist einsichtig, wenn der Resonanzramaneffekt hier eine Rolle spielt. Alle voll oder teilweise zur Oxidationsstufe III aufoxidierten Verbindungen des Eisens zeigen eine Färbung, sei es schwarz wie bei Fe_3O_4, rotbraun bis gelbbraun bei verschiedenen Oxihydroxiden oder grün bei dem sogenannten grünen Rost, in dem Fe(III)-Ionen sich zu Fe(II)-Ionen wie 1 : 1 bzw. 1 : 2 verhalten /141/. Diese Färbung signalisiert eine Absorption der betreffenden Substanzen im sichtbaren Spektralbereich, was die Voraussetzungen für den Resonanzramaneffekt bei Anregung mit 514.5 nm erfüllen könnte. Für $Fe(OH)_2$ gilt diese Argumentation nicht, da es eine bevorzugte Absorption im ultravioletten Spektralbereich zeigt, worauf seine rein weiße Färbung /122, 144, 160/ schließen läßt.

In weitgehender Übereinstimmung hiermit sind die Ergebnisse der

Reflexionsspektroskopie an Eisen in KOH-Lösung zu verstehen, die für die dreiwertige Schichtsubstanz eine maximale Reflektivitätsänderung bei 380 nm ergaben, für die zweiwertige Substanz dagegen bei einer Wellenlänge von 290 nm.
Dies könnte ein Hinweis darauf sein, daß der Resonanzramaneffekt es ermöglicht, bei den hier vorliegenden Schichtdicken unter Verwendung der Anregungswellenlänge 514.5 nm Ramanspektren Fe(III)-haltiger Schichtsubstanzen aufzunehmen, während dies für $Fe(OH)_2$ nicht zutrifft. Um ein Ramanspektrum des $Fe(OH)_2$ zu erhalten, sind möglicherweise dickere Schichten notwendig als die hier betrachteten /99/, wenn 514.5 nm als anregende Wellenlänge beibehalten wird. Eine Möglichkeit, Ramanspektren auch dünnerer $Fe(OH)_2$-Schichten zu erhalten, könnte die Verwendung eines UV-Lasers sein, durch den eine notwendige Bedingung für die Resonanzramanstreuung an einer zweiwertigen Schichtsubstanz zu erfüllen wäre.

B MESSUNGEN IN BORATPUFFERLÖSUNG DES pH 8.4

Wird Reineisen in Boratpufferlösung des pH 8.4 bis in den Potentialbereich +0.5 V_{SCE} bis +1.0 V_{SCE} anodisch polarisiert - sei es durch Verwendung einer potentiodynamischen Oxidation mit 1 mV/s oder 0.025 mV/s oder durch Ausführung einer stufenförmigen Potentialänderung - so zeigt die Ramanspektroskopie die Bildung einer Schicht an, deren Dicke im Bereich von schätzungsweise 2 bis 10 nm liegt (entsprechend der gefundenen maximalen Linienintensitäten von 5 bis 20 Phps, s. Abb. 40 - 42 und 45). Die Linienlagen streuen in einem Wellenzahlbereich zwischen 680 cm^{-1} und 700 cm^{-1} und legen die Schlußfolgerung nahe, daß es sich bei dem Material der gebildeten Schichten um $Fe(OH)_3$ bzw. amorphes FeOOH handelt. Es ist jedoch nicht auszuschließen, daß auch Magnetit zu den erhaltenen Ramanspektren beiträgt, da der Schwerpunkt der festgestellten Ramanlinien im Übergangsbereich zwischen den für Magnetit und $Fe(OH)_3$ bzw. amorphes FeOOH zu erwartenden Wellenzahlen liegt.

Die Bildung von Magnetit wurde auch durch langfristiges (Stunden bis Tage) Halten des Potentials im Bereich um -0.5 V_{SCE} nachgewiesen. Hier konnten beträchtliche Intensitäten der magnetitspezifischen Strukturen im Ramanspektrum erzeugt werden (Abb. 46, 48 (a)), die für massive Schichten sprechen, deren Dicke teilweise die Eindringtiefe des Laserlichtes übersteigt.

Wurden die mit einer Magnetitschicht versehenen Eisenelektroden bei weiter anodischen Potentialen polarisiert, so vermischte sich zunächst das Ramansignal des Magnetits mit dem von $Fe(OH)_3$ bzw. amorphem FeOOH (Abb. 48 (b)). Bei Erreichen von Potentialen positiver als ca. +0.5 V_{SCE} dominierte schließlich das Spektrum der hydratisierten Substanzen (Abb. 48 (c)), die nun entweder ausschließlich oder als Deckschicht auf dem Magnetit vorlagen. Im Falle einer anschließenden kathodischen Polarisierung konnte - parallel zu einem eine Reduktion anzeigenden kathodischen Strom-

fluß - ab ca. -0.4 V_{SCE} wieder ein Magnetitspektrum erhalten werden. Allerdings wies dieses eine schwächere Intensität auf als vor der anodischen Polarisierung der bei -0.5 V_{SCE} gebildeten Magnetitschicht.

Eine verringerte Magnetitmenge durch Reduktion desselben erscheint nicht wahrscheinlich, da zuvor bei den hier erreichten Potentialen Magnetit gebildet wurde. Der kathodische Stromfluß spricht also für eine Reduktion der hydratisierten Außenschicht. Entweder entsteht bei dieser Reduktion Magnetit; dann ist es auch möglich, daß im Potentialbereich um +1.0 V_{SCE} keine unterliegende Magnetitschicht mehr vorhanden war. Entstehen allerdings gelöste Fe(II)-Ionen bei der Reduktion der hydratisierten Außenschicht - was auch möglich erscheint - dann repräsentiert das verbleibende Magnetitspektrum die Materialmenge, die bei +1.0 V_{SCE} als innere Schicht zwischen dem metallischen Eisen und der hydratisierten Schicht vorliegt.

Für die Bildung der hydratisierten Außenschicht kommen drei Mechanismen in Frage; einerseits könnte die anodische Polarisierung - ausgehend von der bei -0.5 V_{SCE} gebildeten Magnetitschicht - eine Weiteroxidation und Hydratisierung des Magnetits hervorrufen. Ein starkes Ramansignal einer hydratisierten Schicht war jedenfalls nur dann zu beobachten, wenn das Ramanspektrum zuvor eine dicke Magnetitschicht angezeigt hatte. Sollte dieser Mechanismus zutreffen, ist zu erwarten, daß der in Boratpufferlösung gebildete Magnetit einen geringeren Kristallisationsgrad aufweist als der in KOH-Lösung und atmosphärischen Rostschichten gefundene Magnetit. In den beiden letzteren Fällen wurde im wesentlichen keine Tendenz des Magnetits zur Bildung hydratisierter Außenschichten beobachtet.

Andererseits ist zu bedenken, daß parallel zur Magnetitbildung eine größere Menge gelöster Fe(II)-Ionen gebildet wurde, was möglicherweise Anlaß zur Bildung einer Außenschicht gibt durch Aufoxidation dieser gelösten Fe(II)-Ionen. Dagegen spricht aller-

dings die Tatsache, daß im Rahmen der potentiodynamischen Oxidationen mit 0.025 mV/s keine Bildung einer dicken hydratisierten Schicht erfolgte, obwohl auch hier Ladungsmengen der Größenordnung 200 mAs/cm^2 und mehr in der Stromwelle bei -0.5 V_{SCE} umgesetzt wurden (Abb. 44). Der überwiegende Anteil dieser Ladung muß in Lösung gegangen sein, da in den Ramanspektren nur schwache Signale erhalten wurden (Abb. 45). Da hier keine dicke hydratisierte Außenschicht gebildet wurde und die Strom-Spannungs-Charakteristik (Abb. 44) keine erhöhte Stromdichte bei -0.2 V_{SCE} aufwies - wie das bei Vorhandensein einer größeren Magnetitmenge der Fall war (Abb. 47) - erscheint die Annahme einer Aufoxidation gelöster Fe(II)-Ionen unwahrscheinlich, um die beobachteten Änderungen im Ramanspektrum zu erklären.
Als dritter in Betracht zu ziehender Mechanismus kann die direkte Bildung der hydratisierten Schicht aus metallischem Eisen gelten. Allerdings ist unklar, warum eine derartige Bildung in einem Umfang erfolgen sollte, der proportional zu der vorhandenen Magnetitmenge ist. Somit scheint die wahrscheinlichste Erklärung zu sein, daß die beobachtete hydratisierte Substanz durch Aufoxidation eines äußeren Schichtbereiches des Magnetits zustande kommt.

Aus den Ergebnissen, die mit dicken Schichten erhalten wurden, kann somit geschlossen werden, daß in Boratpufferlösung des pH-Wertes 8.4 bei Potentialen um -0.5 V_{SCE} Magnetit gebildet wird und in Berührung mit dem Elektrolyten stabil ist. Bei positiveren Potentialen wird eine hydratisierte Außenschicht aus $Fe(OH)_3$ bzw. amorphem FeOOH gebildet, wahrscheinlich durch Verbrauch der unterliegenden Magnetitschicht. Im Potentialbereich um 0 V_{SCE} können im Ramanspektrum Charakteristika beider Schichten gesehen werden (Abb. 48 (b)), ab ca. +0.5 V_{SCE} und positiver erscheinen keine magnetitspezifischen Strukturen mehr im Spektrum (Abb. 48 (c)). Dies kann allerdings auch durch zunehmende Maskierung des Magnetitspektrums bedingt sein und spricht somit nicht gegen die

Existenz einer weiterhin vorhandenen Magnetitschicht unter dem hydratisierten Material.

Die Ramanspektren der dünnen gebildeten Schichten (Abb. 40 - 42, 45) lassen das Vorhandensein einer hydratisierten Substanz erkennen; zum Teil sprechen die gefundenen Linienlagen für die Existenz einer zusätzlichen Magnetitschicht aufgrund ihrer Streuung zwischen den Wellenzahlen der intensivsten Magnetit- und $Fe(OH)_3$-Strukturen. Da die Stromdichten nach der Magnetitbildung (Abb. 44; -0.5 V_{SCE}) nicht unter den Wert einiger $\mu A/cm^2$ fielen, kann von der eigentlichen Passivierung erst nach Durchlaufen der Stromwelle bei ca. -0.2 V_{SCE} gesprochen werden, nach der einerseits die Stromdichten auf einige 10 nA fielen und andererseits hydratisierte Substanz im Ramanspektrum nachzuweisen war. Dies stimmt weitgehend mit der theoretisch zu erwartenden Lage des Fladepotentials bei -0.15 V_{SCE} überein ($\triangleq$ (+0.58 - 0.059 pH)V_{NHE}). Dieses Potential scheint den Passivbereich in zwei Abschnitte zu teilen; bei negativerem Potential liegt Magnetit vor und positiver findet sich eine geschichtete Struktur aus Magnetit innen und $Fe(OH)_3$ bzw. amorphem FeOOH außen. Eine derartige Einteilung des Passivbereiches in zwei Abschnitte I und II findet sich auch in der Literatur /42/.

Der im Passivbereich I (ca. -0.5 V_{SCE} bis -0.2 V_{SCE}) vorliegende Magnetit erlaubt die beobachtete Stromdichte von einigen $\mu A/cm^2$, während die im Passivbereich II (positiver als -0.2 V_{SCE}) gebildete hydratisierte Außenschicht einen weiteren Abfall der Stromdichte um mindestens zwei Größenordnungen verursacht. Diese mittels der ramanspektroskopischen Messungen als $Fe(OH)_3$ bzw. amorphes FeOOH identifizierte Außenschicht muß somit als die letztlich passivierende Substanz betrachtet werden.

C $Fe(OH)_2$ UND SEINE OXIDATIONSPRODUKTE

$Fe(OH)_2$ wurde durch Ausfällung mittels einer pH-Wert-Erhöhung und durch Reduktion von δ-FeOOH gewonnen. Als Gemeinsamkeit der erhaltenen ex-situ-Ramanspektren kann ein zu hohen Wellenzahlen ansteigender Streulichtuntergrund betrachtet werden (Abb. 50), ebenso das Auftreten von Ramanlinien wechselnder Lage im Bereich zwischen 3400 und 3600 cm^{-1} (Abb. 52 - 54). Diese Linien können als Hinweis für gebundenes Wasser dienen; das ist auch der Fall für Strukturen bei 1620 cm^{-1} und 603 cm^{-1} (Abb. 51), die teilweise gefunden wurden. Eine andere mögliche Erklärung für die Ramanlinien oberhalb von 3000 cm^{-1} wäre die Interpretation als OH-Streckfrequenzen des $Fe(OH)_2$ selbst, allerdings wurde im Rahmen infrarotspektroskopischer Untersuchungen hierfür eine einzelne Frequenz bei 3630 cm^{-1} gefunden /146, 159/.
Bei einem Teil der Proben gefundene Ramanlinien um 450 cm^{-1} (Abb. 49, 50) und zwischen 500 und 520 cm^{-1} (Abb. 50, 51) könnten $Fe(OH)_2$-spezifisch sein, zumal Frequenzen bei 460 und 550 cm^{-1} bereits für $Fe(OH)_2$ veröffentlicht wurden /99/. Allerdings traten diese Ramanlinien nicht an $Fe(OH)_2$-Schichten auf massivem Eisen auf - die durch Reduktion von δ-FeOOH gebildet wurden - und könnten teilweise durch Sulfatschwingungen erklärt werden.
Aufoxidation des $Fe(OH)_2$ unter schwachem Sauerstoffstrom führte in der Regel zu einem Spektrum, das dem $Fe(OH)_3$ bzw. amorphem FeOOH zugeschrieben werden kann (Abb. 55). Bei Verwendung eines Eisensubstrates für aus sulfathaltiger Lösung gefälltes $Fe(OH)_2$ wurde auch α-FeOOH gefunden (Abb. 56), was als Hinweis auf die korrosive Wirkung des Sulfats auf das unterliegende Eisen dienen kann. Die Bildung von Magnetit, die ebenfalls beobachtet wurde (Abb. 57), läßt sich durch langsame Luftoxidation von zunächst gebildetem grünem Rost erklären /141/. Im Gegensatz hierzu wurde die nach /141/ zu erwartende Bildung von γ-FeOOH (durch schnellere Luftoxidation von grünem Rost) nicht beobachtet.

D ATMOSPHÄRISCHE KORROSION

Die Auswirkungen, die Sauerstoff oder Raumluft normaler Luftfeuchtigkeit auf einer Eisenoberfläche hervorrufen, unterscheiden sich beträchtlich von dem Ausmaß an Korrosion, das durch gesättigte Luftfeuchtigkeit und Beteiligung von Schwefeldioxid hervorgerufen wird.

Im ersteren Fall ergibt sich bei Raumtemperatur eine wenige nm dicke Magnetitschicht (Abb. 68 (c)); auf spiegelnd polierten Oberflächen wurde keine im Ramanspektrum nachweisbare Oxidschichtbildung festgestellt, was für eine maximale Schichtdicke von ca. 1 nm oder weniger spricht. Dies könnte für die polierten Oberflächen eine Interpretation zulassen, die von der Bildung einer Monolage adsorbierten Sauerstoffs ausgeht. Wie aus ramanspektroskopischen Messungen anderer Autoren hervorgeht /103, 104, 110, 111, 114, 117/, bilden sich bei höheren Temperaturen auf Reineisen dickere Magnetitschichten und schließlich eine äußere α-Fe_2O_3-Schicht. Oberhalb von 843 K wurde auch FeO gefunden /104/.

Unter gesättigter Luftfeuchtigkeit und Beteiligung von Schwefeldioxid jedoch bilden sich bei Raumtemperatur auf Eisen voluminöse Rostschichten, in denen Sulfat eine wichtige Rolle bei der Beschleunigung der Korrosion spielt /11, 61, 67/. Die in der Literatur angesprochenen Sulfatnester bildeten sich offensichtlich auch auf den im Rahmen der vorliegenden Arbeit verwendeten Eisenschichten, da sich auf den zu Beginn der Phase des Durchrostens bildenden schwarzen Sprenkeln zum Teil auch Ramansignale des Sulfats aufnehmen ließen (Abb. 58). Als primäres Oxidationsprodukt bildet sich in dieser Phase $Fe(OH)_3$ oder amorphes FeOOH (Abb. 58); letzteres kann sich auch durch Wasserabspaltung aus $Fe(OH)_3$ gebildet haben. Wie aus dem Fehlen des Sulfatsignales in den später aufgenommenen Spektren entnommen werden kann, dringt das Sulfat gemeinsam mit der fortschreitenden Phasengrenze zwi-

schen metallischem Eisen und $Fe(OH)_3$ in tiefer gelegene Schichten der Probe vor - wie von Mayne /66/ und Evans /11/ angenommen - und verläßt somit die Eindringtiefe des primären Laserstrahles. Durch Wasserabspaltung wird $Fe(OH)_3$ und amorphes FeOOH schließlich in die kristallinen α- und γ-Modifikationen des FeOOH umgewandelt (Abb. 59 (d)). Diese Umwandlung wird zunächst an den Stellen der Oberfläche abgeschlossen, die über dem Schichtdickenminimum des ursprünglichen Eisens liegen, während sie die Probenoberfläche an anderen Stellen erst später erreicht (Abb. 59 (e)). Nach Abschluß des Rostens zeigen die Proben eine gelb- bis rotbraune Färbung und bestehen aus wechselnden Anteilen von α- und γ-FeOOH und amorphem Material (Abb. 59 (e), 60).

Alle genannten Konstituenten lassen sich durch kathodische Polarisierung in 0.2 M Na_2SO_4 reduzieren. Das möglicherweise in einer oberflächennahen Schicht angereicherte amorphe Material gibt nach seiner Reduktion zwischen 0 V_{SCE} und -0.3 V_{SCE} das Spektrum tiefergelegener Rostschichten frei, wodurch sich eine Intensitätserhöhung der von den kristallinen FeOOH-Modifikationen stammenden Ramanlinien feststellen läßt (Abb. 62, 63). Mit zunehmend negativerem Potential erfolgt dann die Reduktion des γ-FeOOH (zwischen -0.3 V_{SCE} und -0.5 V_{SCE}; Abb. 64, 65). Die Reduktion des α-FeOOH erfordert um etwa 200 mV negativere Potentiale als die der γ-Modifikation; das Produkt ist in beiden Fällen Magnetit. Allerdings tritt bei der Reduktion des α-FeOOH neben der Magnetitbildung auch rein zweiwertiges Material auf - was an geringeren Intensitätszunahmen der magnetiteigenen Ramanlinien erkennbar ist (Abb. 66, 67).

Das gegenüber dem γ-FeOOH trägere Reduktionsverhalten des α-FeOOH wurde schon von Schwarz /161/ an atmosphärisch gebildeten Rostschichten gefunden. Hickling und Ives /162/ schrieben die "bereitwilligere" Reduzibilität des γ-FeOOH zu Fe_3O_4 der Tatsache zu, daß die Kristallstrukturen dieser beiden Substanzen auf einer kubisch dichtesten Packung der OH^- bzw. O^{2-} beruhen, während die

Reduktion des auf einer hexagonal dichtesten Packung basierenden α-FeOOH eine Umordnung erfordert. Nach Beobachtungen anderer Autoren erwies sich α-FeOOH sogar als irreduzibel /15, 163/. Hinweise auf eine - zumindest teilweise - Irreduzibilität des α-FeOOH wurden auch im Rahmen der hier vorgelegten Messungen gefunden, da die Ramanlinien dieser Substanz auch nach langfristiger kathodischer Polarisierung nicht vollständig verschwanden (Abb. 67). Gleiches gilt für den Magnetit, der der Reduktion ebenfalls zum Teil widerstand. Dies steht im Einklang mit den Feststellungen, die nach der Bildung von Fe_3O_4 (Abb.20) und α-FeOOH (Abb. 29) auf massiven Eisenelektroden in KOH-Lösung gemacht wurden.
Der durch die Reduktion der Rostschichten erhaltene Magnetit konnte weder durch anodische Polarisierung im Elektrolyten noch durch längerfristige Luftexposition zu einer dreiwertigen Eisenverbindung aufoxidiert werden, allerdings ist im Falle der Luftexposition eine minimale Bildung von α-FeOOH nicht auszuschließen. Die reduzierten Rostschichten enthielten einen Anteil irreduzibles α-FeOOH, so daß eine kleine zusätzlich gebildete Menge dieser Substanz keine erkennbaren Änderungen im Ramanspektrum hervorgerufen hätte. Deutliche derartige Änderungen wurden jedoch nicht beobachtet. Die Oxidation einer Magnetitpaste - aufgebracht auf einer Reihe verschiedener Substrate - durch wechselnde Anfeuchtung und Austrocknung wurde von Keiser, Brown und Heidersbach /164/ untersucht. Auf eisenhaltigen Substraten beobachteten sie α-FeOOH-Bildung. Allerdings legt die Tatsache, daß sie keine Aufoxidation der Magnetitpaste auf Glas und Platin feststellten, die Vermutung nahe, daß sie eine Oxidation des Substrates beobachteten.
Obwohl im Rahmen dieser Arbeit keine Hinweise auf eine nennenswerte Oxidierbarkeit des in atmosphärischen Rostschichten gebildeten Magnetits zu einer dreiwertigen Verbindung gefunden wurden, scheint eine während der Schichtreduktion auftretende Substanz - die leider nicht im Ramanspektrum nachzuweisen war - reoxidierbar

zu sein. Wurde die Reduktion während der Umwandlung des γ-FeOOH in Magnetit abgebrochen und anschließend anodisch polarisiert, zeigten die Ramanspektren teilweise eine leichte Zunahme der amorphen Substanzmenge. Es kann sich bei der reoxidierbaren Substanz um $Fe(OH)_2$ handeln, da von diesem zweiwertigen Hydroxid des Eisens auch in KOH-Lösung kein strukturiertes Ramanspektrum gewonnen werden konnte. Dies ist konsistent mit der von Stratmann und Mitarbeitern /15/ ausgesprochenen Vermutung, daß die Reduktion des γ-FeOOH zu Fe_3O_4 über das $Fe(OH)_2$ als Zwischenprodukt abläuft.

Somit muß davon ausgegangen werden, daß der Magnetit möglicherweise nicht länger als der reduzierte Partner des FeOOH im Modell der atmosphärischen Korrosion nach Evans /11/ gelten kann. Statt seiner bietet sich das $Fe(OH)_2$ an, wodurch das Evans-Modell eine aktualisierte Form gewinnen könnte, wie sie in Abb. 70 dargestellt ist.

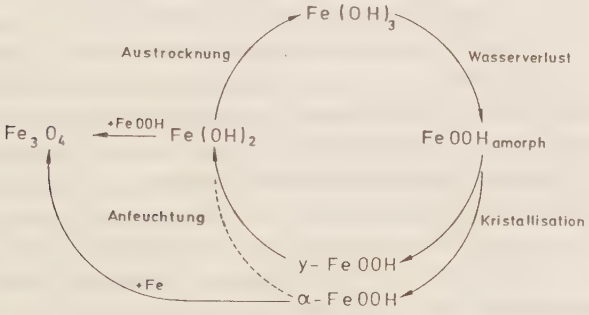


Abb. 70:
Aktualisiertes Modell der atmosphärischen Korrosion. Auswirkungen der Naß-Trocken-Zyklen: Anreicherung von α-FeOOH und Fe_3O_4; standiger Wechsel zwischen γ-FeOOH und amorphem Material.

Wie aus den vorgelegten ramanspektroskopischen Messungen entnommen werden kann, ist ein primäres dreiwertiges Produkt der atmosphärischen Korrosion das $Fe(OH)_3$, das unter Wasserabspaltung über das amorphe FeOOH in die kristallinen α- und γ-Modifikationen des Oxihydroxides übergeht. Bei Anfeuchtung der Rostschicht wird γ-FeOOH (und eventuell auch amorphes FeOOH) zu $Fe(OH)_2$ reduziert - parallel zur anodischen Auflösung eines vorhandenen metallischen Eisensubstrates. Dieses $Fe(OH)_2$ kann durch Reaktion mit FeOOH zur Fe_3O_4-Bildung führen (Abb. 65). Bei Abbruch der Reduktion durch Austrocknung der Rostschicht und Eindiffusion von Luftsauerstoff wird vorhandenes $Fe(OH)_2$ zu $Fe(OH)_3$ bzw. amorphem FeOOH aufoxidiert, wie in Abschnitt IV.D gezeigt wurde; siehe auch Abb. 55. Hiermit schließt sich der Kreis, an dem der Magnetit keinen weiteren Anteil nimmt.

Das α-FeOOH widersteht zum Teil der Reduktion; ein anderer Teil wird zu Fe_3O_4 reduziert, sei es über $Fe(OH)_2$ als Zwischenprodukt oder anhand der von Schwarz /161/ angegebenen Reaktion:

$$8\ FeOOH + Fe \rightarrow 3\ Fe_3O_4 + 4\ H_2O$$

unter der Voraussetzung, daß ein metallisches Eisensubstrat vorhanden ist. Sollte dieses aktualisierte Evans-Modell zutreffen, ist mit einer Anreicherung des α-FeOOH und Fe_3O_4 in atmosphärischen Rostschichten zu rechnen, während die Mengenanteile des amorphen Materials und des γ-FeOOH einem ständigen Wechsel unterliegen. Ein mit dem Alter des Rostes zunehmendes Verhältnis von α-FeOOH zu γ-FeOOH wurde schon von verschiedenen Autoren gefunden /63, 70, 71/; und schon Misawa und Mitarbeiter /12/ zogen die Möglichkeit in Betracht, daß von ihnen in atmosphärischen Rostschichten gefundenes amorphes FeOOH durch Auflösung des γ-FeOOH und anschließende Wiederabscheidung gebildet wurde.

Möglicherweise wird Magnetit teilweise zu γ-Fe_2O_3 aufoxidiert /15, 68/, allerdings wurden im Rahmen der hier vorgelegten Arbeit keine Hinweise darauf gefunden.

VI ZUSAMMENFASSUNG UND ABSCHLIESSENDE ÜBERLEGUNGEN

Die anodische Oxidation von Reineisen in stark alkalischem (1 M KOH-Lösung) und annähernd neutralem Elektrolyten (Boratpufferlösung des pH-Wertes 8.4) wurde mittels raman- und reflexionsspektroskopischer Messungen untersucht. In beiden Elektrolytlösungen erfolgte zunächst eine Oxidation des Eisens zur Oxidationsstufe II.

Dies äußerte sich beim pH-Wert 8.4 in Form anodischer Auflösung, deren Stromdichte durch Ausbildung einer Magnetitschicht verringert wurde (siehe Abb. 46). Der Magnetit zeigte sich in einem Potentialbereich von ca. $-0.5\ V_{SCE}$ bis $-0.2\ V_{SCE}$ in direkter Berührung mit der Elektrolytlösung stabil. In der Literatur /42/ wird dieser Bereich als Passivbereich I bezeichnet und geht am Fladepotential in den Passivbereich II über. Oberhalb des Fladepotentials bildete sich eine Doppelschichtstruktur aus, die durch eine innere Magnetitschicht und eine äußere hydratisierte Schicht aus $Fe(OH)_3$ bzw. amorphem FeOOH charakterisiert wird. Mit zunehmend positivem Potential gewann das hydratisierte Material an Schichtdicke (Abb. 48), wodurch der Beitrag der magnetitspezifischen Linien zum Ramanspektrum maskiert wurde.

Anhand der Spektren echter Passivschichten - d.h. dünner Schichten, die durch stufenförmige Potentialänderungen gebildet wurden - kann man folgern, daß $Fe(OH)_3$ oder amorphes FeOOH die passivierende Substanz beim pH-Wert 8.4 darstellen. Eine innere Schicht aus Magnetit kann aufgrund der gefundenen Linienlagen im Ramanspektrum nicht ausgeschlossen werden.

In der stark alkalischen Elektrolytlösung erfolgte aufgrund der geringen Löslichkeit für Eisen(II)-Ionen keine nennenswerte anodische Auflösung; die Oxidation des Eisens zur Oxidationsstufe II führte zur Bildung einer Schicht aus $Fe(OH)_2$, von der kein strukturiertes Ramanspektrum erhalten werden konnte (Abb. 26). Bei anodischer Oxidation dieser primären Schicht resultierte die

Bildung von δ-FeOOH (Abb. 26), dessen Menge durch wiederholtes Zyklieren des Potentials vergößert wurde (Abb. 14). Dieser Mengenzuwachs ist auf Anhäufung von unreduziertem $Fe(OH)_2$ zurückzuführen, dessen Oxidation zu δ-FeOOH einen mit der Anzahl der Zyklen steigenden Ladungsumsatz bedingt (ein derartiger Effekt war beim pH-Wert 8.4 aufgrund der höheren Löslichkeit der Eisen(II)-Ionen nicht zu beobachten).

Fortgesetztes Zyklieren jedoch verursachte eine Verringerung der nachweisbaren δ-FeOOH-Menge bei gleichzeitiger Magnetitbildung (Abb. 20), was eine Abnahme des Ladungsumsatzes mit der Anzahl der weiteren Zyklen nach sich zog. Dieser als Alterung bezeichnete Vorgang wurde bereits in der Literatur beschrieben /123, 127/. Das nach Zyklieren mit großer Potentialänderungsrate auftretende α-FeOOH (Abb. 29) muß als sekundäres Produkt gelten, da es in Form einer schlecht haftenden äußeren Schicht gebildet wurde.

Die beobachtete anodische Oxidation des $Fe(OH)_2$ zu δ-FeOOH ist konsistent mit der Literatur /122, 123, 142, 143/ und einsichtig, da die CdJ_2-Struktur des $Fe(OH)_2$ sich in δ-FeOOH - wenn auch verformt - wiederfindet. Allerdings scheint diese Argumentation nicht für echte Passivschichten zu gelten. Von derartigen - durch stufenförmige Potentialänderungen gebildeten - Schichten wurden Ramanspektren gewonnen, die auf $Fe(OH)_3$ oder amorphes FeOOH als Passivschichtsubstanz schließen lassen (Abb. 31); vermutlich wiesen bereits die hier gebildeten zweiwertigen Primärschichten keine geordnete Struktur auf.

Die an Reineisen in Elektrolytlösungen durchgeführten Messungen weisen auf eine weitgehend amorphe hydratisierte Substanz für das Material der Passivschicht hin. Erklärbar ist die Tatsache, daß in annähernd neutralem Elektrolyten Anzeichen für eine Doppelschichtstruktur gefunden wurden - während dies in stark alkalischer Lösung nicht der Fall war - durch die pH-Wert-Abhängigkeit der Löslichkeit von Eisen(II)-Ionen. In beiden hier behandelten

Elektrolytlösungen wird vor der eigentlichen Passivierung eine primäre Schicht gebildet, deren Zusammensetzung von eben dieser Löslichkeit abhängt. Ist die Eisen(II)-Löslichkeit gering, wird eine rein zweiwertige Schicht gebildet: $Fe(OH)_2$. Bei weiterer anodischer Oxidation wird diese Schicht zur Stufe III aufoxidiert, so daß sich eine weitgehend homogene Passivschicht aus $Fe(OH)_3$ oder amorphem FeOOH ergibt.

Wird nun der pH-Wert der Elektrolytlösung erniedrigt und hierdurch die Löslichkeit der Eisen(II)-Ionen vergrößert, ist die Bildung einer rein zweiwertigen Schicht erschwert (was natürlich auch von der Konzentration der gelösten Eisen(II)-Ionen abhängig ist). Schließlich sind Eisen(II)-Ionen in der primär gebildeten Schicht nur bei gleichzeitigem Vorhandensein von Eisen(III)-Ionen stabil, und es wird eine gemischtwertige Substanz gebildet: Magnetit. Die Stabilisierung der zweiwertigen Ionen durch umgebende dreiwertige Ionen bleibt bei einer weiteren anodischen Oxidation nun teilweise bestehen, zumindest in der Nähe der Phasengrenze zum metallischen Eisen, während sich im äußeren Schichtbereich eine rein dreiwertige Substanz bildet: $Fe(OH)_3$ oder amorphes FeOOH.

Bilden sich also bei der Passivierung von Eisen Doppelschichtstrukturen mit einer inneren Magnetitschicht, so ist dies darauf zurückzuführen, daß die pH-Wert-abhängige Löslichkeit zweiwertiger Eisenionen zu groß ist, um die Stabilität einer rein zweiwertigen Primärschicht zu gewährleisten. Die eigentlich passivierende Schicht besteht aus einer amorphen hydratisierten Substanz der Oxidationsstufe III.

Weiterhin wurde das Verhalten des Eisens unter Bedingungen untersucht, die denen der atmosphärischen Korrosion ähneln. Eisen wurde gesättigter Luftfeuchtigkeit unter Mitwirkung von Schwefeldioxid ausgesetzt. Während sich in normaler Raumluft dünne Magnetitschichten bildeten (Abb. 68), erfolgte unter den genannten Bedingungen innerhalb weniger Tage ein vollständiges Durchrosten

von Eisenschichten mit 1 bis 2 µm Dicke. Durch katalytische Oxidation des SO_2 zu SO_3 und Wasseraufnahme bildete sich Schwefelsäure, die mit dem metallischen Eisen zu Eisen(II)-Sulfat reagierte /11, 66, 67/.

Während der ersten Stunden des Rostens konnte Sulfat auf der Eisenoberfläche nachgewiesen werden (Abb. 58); zu späterer Zeit war dies nicht mehr der Fall, was für ein gemeinsames Vordringen des Sulfats mit der einwärts wandernden Phasengrenze zwischen metallischem Eisen und Rost spricht. Das primäre Oxidationsprodukt war $Fe(OH)_3$ bzw. amorphes FeOOH (Abb. 58). Wasserverlust und Kristallisierung führte zu einem Endprodukt, in dem α-FeOOH, γ-FeOOH und amorphes FeOOH in wechselnden Mengenverhältnissen vertreten waren (Abb. 59, 60).

Die beiden letzteren Konstituenten der atmosphärisch gebildeten Rostschichten konnten in einer 0.2 M Natriumsulfatlösung vollständig reduziert werden; γ-FeOOH wurde bei negativerem Potential (Abb. 65: -0.5 V_{SCE}) reduziert als amorphes FeOOH (Abb. 63: -0.3 V_{SCE}). Reduktionsprodukt war Magnetit. Dagegen erwies sich α-FeOOH als teilweise irreduzibel (Abb. 67: -0.725 V_{SCE}), zum Teil bildete sich bei Potentialen um -0.7 V_{SCE} Magnetit oder zweiwertiges Material. Der bei der Reduktion der Rostschichten gebildete Magnetit ließ sich weder durch anodische Polarisierung noch durch Luftexposition aufoxidieren. Hierin liegt ein Widerspruch zum Modell der atmosphärischen Korrosion nach Evans /11/.

Wurde jedoch die Reduktion des γ-FeOOH zu Magnetit abgebrochen, konnte nach anschließender anodischer Polarisierung eine Tendenz zur Zunahme des amorphen Materiales festgestellt werden. Sollte die in der Literatur /15/ zu findende Annahme zutreffen, daß die Reduktion des γ-FeOOH über $Fe(OH)_2$ als Zwischenprodukt abläuft, wurde hierbei eine Oxidation des vorhandenen $Fe(OH)_2$ zu $Fe(OH)_3$ oder amorphem FeOOH beobachtet.

Das ist konsistent mit ramanspektroskopischen Messungen, die an $Fe(OH)_2$ und seinen Oxidationsprodukten durchgeführt wurden. Nach

Luftoxidation von gefälltem $Fe(OH)_2$ auf Platinsubstraten wurden Spektren gewonnen, die auf die Bildung von $Fe(OH)_3$ oder amorphem FeOOH schließen lassen (Abb. 55).
Es erscheint somit denkbar, daß der reduzierte Partner des FeOOH nicht Fe_3O_4 ist (wie im ursprünglichen Evans-Modell), sondern durch $Fe(OH)_2$ repräsentiert wird, das während der Reduktion des γ-FeOOH zu Fe_3O_4 als Oberflächenschicht auf den FeOOH-Kristalliten vorliegt. Sollte diese Überlegung zutreffend sein, so erhielte das Modell der atmosphärischen Korrosion nach Evans die in Abb. 70 dargestellte aktualisierte Form. Aufgrund der besseren Reduzibilität des γ-FeOOH ist im Laufe der die atmosphärische Korrosion charakterisierenden Naß-Trocken-Zyklen eine ständige Umwandlung zwischen γ-FeOOH und amorphem Material zu erwarten. Da bei der Kristallisation des amorphen Materiales aber auch α-FeOOH gebildet wird, resultiert eine Zunahme des Anteils der α-Modifikation - und eventuell auch des Magnetits - an der Gesamtmenge des Rostes mit der Anzahl der Zyklen.
Obwohl im Rahmen der vorgelegten Arbeit keine Messungen an kupferlegierten Stählen durchgeführt wurden, erlauben die Ergebnisse einen Rückschluß auf die Wirkungsweise des Kupfers bei der atmosphärischen Korrosion witterungsbeständiger Stähle. Als wichtigstes Ergebnis der während der Phase des Durchrostens durchgeführten Messungen muß die Tatsache gelten, daß das primäre Produkt der atmosphärischen Korrosion nicht kristallines FeOOH ist, sondern amorphes Material mit höherem Wasseranteil. Ohne einen zulegierten Kupferanteil erfolgt eine Kristallisation zu α- und γ-FeOOH, wobei die hierfür notwendige Wasserabspaltung eine Kontraktion des Volumens mit gleichzeitiger Mikrorißbildung hervorruft.
Diese Risse dienen während der Naßphase der Aufnahme des Elektrolyten und somit der Reduktion des Rostes bei weiterer anodischer Auflösung des Metalles. Während der Trockenphase erleichtern die Risse die Eindiffusion von Luftsauerstoff zur Oxidation der redu-

zierten Rostbestandteile. Kupfer behindert bzw. verhindert die Kristallisation von α-FeÒOH /72/ und γ-FeOOH /73/. Dies wirkt einerseits in der Erhaltung des primär gebildeten amorphen Materiales; andererseits unterdrückt das Kupfer die Kristallisation des ebenfalls amorphen Materiales, das bei der Luftoxidation des durch Rostreduktion gebildeten $Fe(OH)_2$ entsteht. Damit erklärt sich die Feststellung verschiedener Autoren /12, 13/, die auf kupferlegierten Stählen rißfreie einheitliche Rostschichten mit einer bevorzugt amorphen Konsistenz fanden.
Durch Zulegieren von Kupfer werden somit Bedingungen geschaffen, die Kristallisation und Wasserverlust - und somit Mikrorißbildung - verhindern. Also werden für adsorbiertes Wasser und Luftsauerstoff keine Diffusionswege ermöglicht, was den in Abb. 70 dargestellten Zyklus aufbricht und eine homogene Schicht amorphen Materiales bewahrt. Die ansonsten in atmosphärischen Rostschichten beobachtete Anreicherung kristalliner Phasen unterbleibt.
Die hier vorgelegten Messungen zeigen, daß der Einsatz optischer Spektroskopien - speziell der Ramanspektroskopie - eine außerordentlich sinnvolle Ergänzung zu den anderen bisher zur Untersuchung der Korrosion und Passivität des Eisens genutzten Methoden darstellt.

LITERATURLISTE

/1/ K.J. Vetter, Z. Elektrochemie 62 (1958) 642

/2/ K.E. Heusler, K.G. Weil und K.F. Bonhoeffer, Z. Phys. Chem. NF 15 (1958) 149

/3/ U. Stimming und J.W. Schultze, Ber. Bunsenges. 80 (1976) 1297

/4/ W.E. O'Grady, J. Electrochem. Soc. 127 (1980) 555

/5/ J. Eldridge, M.E. Kordesch und R.W. Hoffman, J. Vac. Sci. Techn. 20 (1982) 934

/6/ M.E. Kordesch, J. Eldridge, D. Scherson und R.W. Hoffman, J. Electroanal. Chem. 164 (1984) 393

/7/ G.G. Long, J. Kruger, D.R. Black und M. Kuriyama, J. Electroanal. Chem. 150 (1983) 603

/8/ C.T. Chen und B.D. Cahan, J. Electrochem. Soc. 129 (1982) 17

/9/ B.D. Cahan und C.T. Chen, J. Electrochem. Soc. 129 (1982) 474

/10/ B.D. Cahan und C.T. Chen, J. Electrochem. Soc. 129 (1982) 921

/11/ U.R. Evans, Nature 206 (1965) 980

/12/ T. Misawa, K. Asami, K. Hashimoto und S. Shimodaira, Corr. Sci. 14 (1974) 279

/13/ I. Suzuki, Y. Hisamatsu und N. Masuko, J. Electrochem. Soc. 127 (1980) 2210

/14/ C. Saragovi-Badler, I.A. Maier und F. Labenski, Corr. 38 (1982) 206

/15/ M. Stratmann, K. Bohnenkamp und H.-J. Engell, Corr. Sci. 23 (1983) 969

/16/ M. Faraday: Experimental Researches in Electricity, Vol. 2, Dover Pub., N.Y., Nachdruck 1965, S. 234

/17/ K.J. Vetter und F. Gorn, Z. Phys. Chemie NF 86 (1973) 113

/18/ J.W. Schultze und U. Stimming, Z. Phys. Chemie NF 98 (1975) 285

/19/ U. Stimming und J.W. Schultze, Electrochim. Acta 24 (1979) 859

/20/ M. Cohen, J. Phys. Chem. 56 (1952) 451

/21/ M. Cohen, Can. J. Chem. 37 (1959) 286

/22/ M. Nagayama und M. Cohen, J. Electrochem. Soc. 109 (1962) 781

/23/ P.B. Sewell, C.D. Stockbridge und M. Cohen, Can. J. Chem. 37 (1959) 1813

/24/ P.B. Sewell, C.D. Stockbridge und M. Cohen, J. Electrochem. Soc. 108 (1961) 933

/25/ P.B. Sewell und M. Cohen, J. Electrochem. Soc. 111 (1964) 501

/26/ P.B. Sewell und M. Cohen, J. Electrochem. Soc. 111 (1964) 508

/27/ C.L. Foley, J. Kruger und C.J. Bechtoldt, J. Electrochem. Soc. 114 (1967) 994

/28/ K. Kuroda, B.D. Cahan, G. Nazri, E. Yeager und T.E. Mitchell, J. Electrochem. Soc. 129 (1982) 2163

/29/ V. Mitrovic-Scepanovic, B. BacDougall und M.J. Graham, Corr. Sci. 24 (1984) 479

/30/ S.C. Tjong, R.W. Hoffman und E. Yeager, J. Electrochem. Soc. 129 (1982) 1662

/31/ S.C. Tjong, J. Mat. Sci. Lett. 4 (1985) 6

/32/ S.C. Tjong und E. Yeager, J. Electrochem. Soc. 128 (1981) 2251

/33/ S.C. Tjong und E. Yeager, J. Electrochem. Soc. 129 (1982) 1276

/34/ K. Tokunaga, Jap. J. Appl. Phys. 21 (1982) 1700

/35/ K. Tokunaga, Jap. J. Appl. Phys. 21 (1982) 1693

/36/ J.L. Ord und D.J. DeSmet, J. Electrochem. Soc. 123 (1976) 1876

/37/ J.L. Ord und D.J. DeSmet, J. Electrochem. Soc. 118 (1971) 206
/38/ Z.Q. Huang und J.L. Ord, J. Electrochem. Soc. 132 (1985) 24
/39/ J.L. Ord, Surf. Sci. 56 (1976) 413
/40/ J.L. Ord, J.C. Clayton und D.J. DeSmet, J. Electrochem. Soc. 124 (1977) 1714
/41/ N. Sato, K. Kudo und T. Noda, Electrochim. Acta 16 (1971) 1909
/42/ N. Sato, K. Kudo und R. Nishimura, J. Electrochem. Soc. 123 (1976) 1419
/43/ R. Nishimura, K. Kudo und N. Sato, Surf. Sci. 96 (1980) 413
/44/ B.D. Cahan, Surf. Sci. 56 (1976) 354
/45/ T. Ohtsuka, K. Azumi und N. Sato, J. Physique 44, Colloque C10 (1983) 191
/46/ K. Azumi, T. Ohtsuka und N. Sato, J. Electrochem. Soc. 133 (1986) 1326
/47/ W. Höpfner und W.J. Plieth, Werkst. Korr. 36 (1985) 373
/48/ N. Hara und K. Sugimoto, J. Electrochem. Soc. 126 (1979) 1328
/49/ M. Froelicher,A. Hugot-Le Goff und V. Jovancicevic, in: Passivity of Metals and Semiconductors, M. Froment (Hrsg.), Elsevier, Amsterdam, 1983, S. 85
/50/ M. Froelicher, A. Hugot-Le Goff, V. Jovancicevic, R. Dupeyrat und M. Masson, J. Physique 44 Colloque C10 (1983) 187
/51/ M. Froelicher, A. Hugot-Le Goff, C. Pallotta, R. Dupeyrat und M. Masson, in: Passivity of Metals and Semiconductors, M. Froment (Hrsg.), Elsevier, Amsterdam, 1983, S. 101
/52/ A. Hugot-Le Goff und C. Pallotta, J. Electrochem. Soc. 132 (1985) 2805
/53/ G. Okamoto und T. Shibata, Nature 206 (1965) 1350
/54/ J.O'M. Bockris, M. A. Genshaw, V. Brusic und H. Wroblowa, Electrochim. Acta 16 (1971) 1859
/55/ W.E. O'Grady und J.O'M. Bockris, Surf. Sci 38 (1973) 249

/56/ R.W. Revie, B.G. Baker und J. O'M. Bockris, J. Electrochem. Soc. 122 (1975) 1460

/57/ R.W. Revie, J. O'M. Bockris und B.G. Baker, Surf. Sci. 52 (1975) 664

/58/ O.J. Murphy, J. O'M. Bockris, T.E. Tou, D.L. Cocke und G. Sparrow, J. Electrochem. Soc. 129 (1982) 2149

/59/ D.J. Murphy, T.E. Pou, J.O'M. Bockris und L.L. Tongson, J. Electrochem. Soc. 131 (1984) 2785

/60/ A.M. Pritchard und C.M. Dobson, Chem. Phys.Lett. 23 (1973) 514

/61/ G.G. Long, J. Kruger, D.R. Black und M. Kuriyama, J. Electrochem. Soc. 130 (1983) 240

/62/ H. Oranowska und Z. Szklarska-Smialowska, Corr. Sci. 21 (1981) 735

/63/ W. Kozlowski und A. Szklarska-Smialowska, J. Electrochem. Soc. 131 (1984) 723

/64/ Z. Szklarska-Smialowska und W. Kozlowski, Corr. 40 (1984) 595

/65/ W.H.J. Vernon, Trans. Farad. Soc. 31, (1935) 1668

/66/ J.E.O. Mayne, J. Appl. Chem. 9 (1959) 673

/67/ K. Kaneko und K. Inouye, Corr. Sci. 21 (1981) 639

/68/ H. Leidheiser Jr. und S. Music, Corr. Sci. 22 (1982) 1089

/69/ H. Leidheiser Jr. und I. Czako-Nagy, Corr. Sci. 24 (1984) 569

/70/ W. Meisel und B. Molnar, Werkst. Korr. 30 (1979) 438

/71/ A.K. Singh, T. Ericsson, L. Häggström und J. Gullmann, Corr. Sci. 25 (1985) 931

/72/ K. Inouye, S. Ishii, K. Kaneko und T. Ishikawa, Z. anorg. allg. Chemie 391 (1972) 86

/73/ K. Inouye, K. Ichimura, K. Kaneko und T. Ishikawa, Corr. Sci. 16 (1976) 507

/74/ K. Inouye, H. Imamura, K. Kaneko und T. Ishikawa, Bull. Chem. Soc. Japan 47 (1974) 743

/75/ P. Keller, Werkst. Korr. 20 (1969) 102
/76/ J.T. Keiser, C.W. Brown und R.H. Heidersbach, Corr. Sci. 23 (1983) 251
/77/ J.L. Verble, Phys. Rev. B 9 (1974) 5236
/78/ T.R. Hart, H. Temkin und S.B. Adams, in: Light Scattering in Solids, M. Balkanski, R. Leite und S. Porto (Hrsg.), Flammarion, Paris, 1976, S. 254
/79/ I.R. Beattie und T.R. Gilson, J. Chem. Soc. (A) (1970) 980
/80/ T.R. Hart, S.B. Adams und H. Temkin, in: Light Scattering in Solids, M. Balkanski, R. Leite und S. Porto (Hrsg.), Flammarion, Paris, 1976, S. 259
/81/ T.P. Martin, R. Merlin, D.R. Huffman und M. Cardona, Solid State Commun., 22 (1977) 565
/82/ J.A. Cape, L.G. Hale und W.E. Tennant, Surf. Sci. 62 (1977) 639
/83/ M. Fleischmann, P.J. Hendra und A.J. McQuillan, Chem. Phys. Lett. 26 (1974) 163
/84/ R.L. Paul, A.J. McQuillan, P.J. Hendra und M. Fleischmann, J. Electroanal. Chem. 66 (1975) 248
/85/ M.G. Albrecht und J.A. Creighton, J. Am. Chem. Soc. 99 (1977) 5215
/86/ D.L. Jeanmaire und R.P. Van Duyne, J. Electroanal. Chem. 84 (1977) 1
/87/ E.S. Reid, R. P. Cooney, P.J. Hendra und M. Fleischmann, J. Electroanal. Chem. 80 (1977) 405
/88/ R.J. Thibeau, C.W. Brown, A.Z. Goldfarb und R.H. Heidersbach, J. Electrochem. Soc. 127 (1980) 37
/89/ R.J. Thibeau, C.W. Brown, A.Z. Goldfarb und R. H. Heidersbach, J. Electrochem. Soc. 127 (1980) 1702
/90/ R.J. Thibeau, C.W. Brown, A.Z. Goldfarb und R.H. Heidersbach, J. Electrochem. Soc. 127 (1980) 1913
/91/ R. Varma, C.A. Melendres und N.P. Yao, J. Electrochem. Soc. 127 (1980) 1416

/92/ R. Varma, G. Cook und N.P. Yao, J. Electrochem. Soc. 128 (1981) 1165

/93/ K.R. Bullock, G.M. Trischan und R.G. Burrow, J. Electrochem. Soc. 130 (1983) 1283

/94/ R. Kötz und E. Yeager, J. Electroanal. Chem. 111 (1980) 105

/95/ C.A. Melendres, S. Xu und B. Tani, J. Electroanal. Chem. 162 (1984) 343

/96/ A. Otto, in: Light Scattering in Solids, Vol. IV, M. Cardona und G. Güntherodt (Hrsg.), Springer, Berlin, 1984, S. 289 und dortige Literatur

/97/ C.A. Melendres und S. Xu, J. Electrochem. Soc. 131 (1984) 2239

/98/ K. Carr, S. Baer und C.A. Melendres, Corr. 42 (1986) 307

/99/ I.C.G. Thanos, Electrochim. Acta 31 (1986) 811

/100/ P.F. Lynch, C.W. Brown und R. Heidersbach, Corr. 39 (1983) 357

/101/ J.J. Kester, T.E. Furtak und A.J. Bevolo, J. Electrochem. Soc. 129 (1982) 1716

/102/ D.J. Gardiner, A.C. Gorvin, C. Gutteridge, A.R.W. Jackson und E.S. Raper, Corr. Sci. 25 (1985) 1019

/103/ R.J. Thibeau, C.W. Brown und R.H. Heidersbach, Appl. Spectrosc. 32 (1978) 532

/104/ P. Fabis, R. Heidersbach, C. Brown und T. Rockett, Corr. 37 (1981) 700

/105/ P. Fabis, C. Brown, T. Rockett und R. Heidersbach, Corr. 38 (1982) 191

/106/ R.L. Farrow, P.L. Mattern und A.S. Nagelberg, Appl. Phys. Lett. 36 (1980) 212

/107/ R.L. Farrow und A.S. Nagelberg, Appl. Phys. Lett 36 (1980) 945

/108/ R.L. Farrow, R.E. Benner, A.S. Nagelberg und P.L. Mattern, Thin Solid Films 73 (1980) 353

/109/ R.E. Benner und A.S. Nagelberg, Thin Solid Films 84 (1981) 89

/110/ J.C. Hamilton, B.E. Mills und R.E. Benner, Appl. Phys. Lett. 40 (1982) 499

/111/ J.C. Hamilton, R.E. Benner und B.E. Mills, J. Vac. Sci. Techn. 20 (1982) 946

/112/ J.C. Hamilton und R.J. Anderson, High Temp. Sci. 19 (1985) 307

/113/ J.C. Hamilton und R.J. Anderson, J. Electrochem. Soc. 132 (1985) 1753

/114/ R. Dupeyrat, M. Froelicher, A. Hugot-Le Goff, V. Jovancicevic und M. Masson, in: Raman Spectroscopy, J. Lascombe und D.V. Huong (Hrsg.), J. Wiley, 1982, S. 679

/115/ S.C. Tjong, Mat. Res. Bull. 18 (1983) 157

/116/ D.J. Gardiner, C.J. Littleton, K.M. Thomas und K.N. Strafford, zur Veröffentlichung eingereicht in: Oxidation and Metals, 1986

/117/ T. Ohtsuka, K. Kubo und N. Sato, Corr. 42 (1986) 476

/118/ F. Förster, Z. Elektrochemie 11 (1905) 948

/119/ F. Förster und V. Herold, Z. Elektrochemie 16 (1910) 461

/120/ B. Kabanov, R. Burstein und A. Frumkin, Disc. Farad. Soc. 1 (1947) 259

/121/ A.J. Salkind, C.J. Venuto und S.U. Falk, J. Electrochem. Soc. 111 (1964) 493

/122/ G. Schikorr, Z. anorg. allg. Chemie 212 (1933) 33

/123/ H.G. Silver und E. Lekas, J. Electrochem. Soc. 117 (1970) 5

/124/ R.D. Armstrong und I. Baurhoo, J. Electroanal. Chem. 40 (1972) 325

/125/ H. Cnobloch, D. Gröppel, W. Nippe und F. v. Sturm, Chemie-Ing. Techn. 45 (1973) 203

/126/ D. Geana, A.A. El Miligy und W.J. Lorenz, J. Appl. Electrochem. 4 (1974) 337

/127/ Y. Geronov, T.Tomov und S. Georgiev, J. Appl. Electrochem. 5 (1975) 351

/128/ D.D. Macdonald und D. Owen, J. Electrochem. Soc. 120 (1973) 317

/129/ B. Andersson und L. Öjefors, J. Electrochem. Soc. 123 (1976) 824

/130/ L. Öjefors, J. Electrochem. Soc, 123 (1976) 1691

/131/ L.D. Burke und O.J. Murphy, J. Electroanal. Chem. 109 (1980) 379

/132/ L.D. Burke und D.P. Whelan, J. Electroanal. Chem. 109 (1980) 385

/133/ R.S.S. Guzman, J.R. Vilche und A.J. Arvia, Electrochim. Acta 24 (1979) 395

/134/ R.S.S. Guzman, J.R. Vilche und A.J. Arvia, J. Appl. Electrochem. 11 (1981) 551

/135/ V.M. Fantgof und L.M. Lishanskii, Sov. Electrochem. 18 (1982) 574

/136/ A.J. Gould und U.R. Evans, J. Iron Steel Inst. (London) 155 (1947) 195

/137/ F.J. Shipko und D.L. Douglas, J. Phys. Chem. 60 (1956) 1519

/138/ V.J. Linnenbom, J. Electrochem. Soc. 105 (1958) 322

/139/ J.D. Bernal, D.R. Dasgupta und A.L. Mackay, Clay Minerals Bull. 4 (1959) 15

/140/ A.L. Mackay, in: Reactivity of Solids, J.H. DeBoer (Hrsg.), Elsevier, Amsterdam, 1961, S. 571

/141/ T. Misawa, K. Hashimoto und S. Shimodaira, Corr. Sci. 14 (1974) 131

/142/ O. Glemser und E. Gwinner, Z. anorg. allg. Chemie 240 (1939) 161

/143/ M.H. Francombe und H.P. Rooksby, Clay Minerals Bull. 4 (1959) 1

/144/ W. Feitknecht, Z. Elektrochemie 63 (1959) 34

/145/ W. Feitknecht, H. Häni und V. Dvorak, in: Reactivity of Solids, J.W. Mitchell (Hrsg.), Elsevier, N.Y., 1969, S. 237
/146/ H. Neugebauer, G. Nauer, N. Brinda-Konopik und G. Gidaly, J. Electroanal. Chem. 122 (1981) 381
/147/ G. Kugel, B. Hennion und C. Carabatos, J. Magn. Magn. Mat. 7 (1978) 18
/148/ H. Watanabe und B.N. Brockhouse, Phys. Lett. 1 (1962) 189
/149/ W.A. England, S.N. Jenny und D.A. Greenhalgh, J. Raman Spectrosc. 15 (1984) 156
/150/ R. LeNy, C. Fiaud und A.T. Nguyen, J. Physique 45, Colloque C2 (1984) 661
/151/ G.E. Walrafen und L.A. Blatz, J. Chem. Phys. 59 (1973) 2646
/152/ M. Moskovits und K.H. Michaelian, J. Chem. Phys. 69 (1978) 2306
/153/ F. Rull und J.A. de Saja, J. Raman Spectrosc. 17 (1986) 167
/154/ J.R. Durig, W.H. Green und A.L. Marston, J. Mol. Structure 2 (1968) 19
/155/ L. Vaska, Acc. Chem. Res. 9 (1976) 175
/156/ C. Pettenkofer, I. Pockrand und A. Otto, Surf. Sci. 135 (1983) 52
/157/ J. Billmann und A. Otto, Appl. Surf. Sci. 6 (1980) 356
/158/ F. Rasetti, Phys. Rev. 34 (1929) 367
/159/ G. Nauer, private Mitteilung
/160/ W. Feitknecht und G. Keller, Z. anorg. Chemie 262 (1950) 61
/161/ H. Schwarz, Werkst. Korr. 23 (1972) 648
/162/ A. Hickling und D.J.G. Ives, Electrochim. Acta 20 (1975) 63
/163/ J.T. Keiser, C.W. Brown und R.H. Heidersbach, J. Electrochem. Soc. 129 (1982) 2686
/164/ J.T. Keiser, C.W. Brown und R.H. Heidersbach, Corr. 38 (1982) 357

DANK

An dieser Stelle möchte ich mich bei Allen bedanken, die mich bei der Durchführung dieser Arbeit unterstützt haben, sei es verbal oder manuell.

Meinen besonderen Dank zolle ich Herrn Prof. Dr. A. Otto für die Überlassung des Themas und die Bereitstellung der Arbeitsmöglichkeiten. Seine Anregungen trugen wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit bei; ebenso die von ihm initiierten Kontakte zu anderen Arbeitsgruppen.

Herrn G. Nauer und Herrn M. Stratmann danke ich für hilfreiche Diskussionen und die Überlassung rein dargestellter Oxidationsprodukte; ferner gilt Herrn Stratmann mein Dank für die Zusammenarbeit bei der Untersuchung der atmosphärischen Korrosion des Eisens.

Bei der Lösung technischer Probleme erhielt ich wichtige Unterstützung von Herrn P. Berger, Herrn M. Faubel und Herrn J. Liebetrau.

Frau B. Derks gebührt mein Dank für die sorgfältige Anfertigung der Zeichnungen in dieser Arbeit (und vieler anderer).

Für die Erstellung der Druckvorlage schulde ich Frau C. Lütjens meinen Dank.

Nicht zuletzt jedoch war es die Liebe meiner Verlobten Dorothee, die mir die Ausgeglichenheit gab, die zum Gelingen dieser Arbeit beitrug.

LEBENSLAUF

Persönliche Daten:

Name:	Jochen Dünnwald
Geburtstag:	21.02.1955
Geburtsort:	Düsseldorf
Familienstand:	ledig

Schule:

1961 - 1965:	Volksschule an der Mettmanner Straße in Düsseldorf
1965 - 1974:	Geschwister-Scholl-Gymnasium in Düsseldorf
1974:	Abitur

Studium:

1974 - 1980:	Studium der Physik an der Universität Düsseldorf
1982:	Diplom in Physik
seit 1982:	Arbeit am Physikalischen Institut (Lehrstuhl III) der Universität Düsseldorf

FOTODRUCK J. MAINZ GmbH
Neupforte 13, Nähe Markt, D-5100 Aachen
Telefon: (0241) 27305 und (0241) 38606